

9/8/98

PCT/JP 00/06939

日本国特許庁

00.10.00

ENU

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年10月 8日

REC'D 28 NOV 2000

出願番号

Application Number:

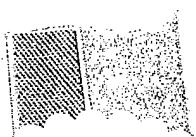
平成11年特許願第324535号

WIPO PCT

出願人

Applicant(s):

川崎製鉄株式会社



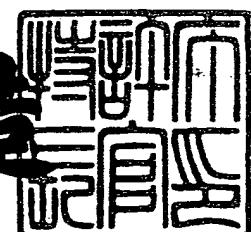
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月10日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3092584

【書類名】 特許願

【整理番号】 99J01076

【提出日】 平成11年10月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 22/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

【氏名】 海野 茂

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

【氏名】 尾形 浩行

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

【氏名】 多田 千代子

【特許出願人】

【識別番号】 000001258

【氏名又は名称】 川崎製鉄株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080159

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【電話番号】 3864-4498

【代理人】

【識別番号】 100090217

【弁理士】

【氏名又は名称】 三和 晴子

【電話番号】 3864-4498

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006910

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712299

【書類名】 明細書

【発明の名称】 表面処理亜鉛めっき鋼板

【特許請求の範囲】

【請求項1】

亜鉛めっき層の表面に、導電性を有する中間層を有し、該中間層の上に耐食性を有する有機樹脂層を有することを特徴とする表面処理亜鉛めっき鋼板。

【請求項2】

前記有機樹脂層の前記中間層に対する被覆率が10~80%であることを特徴とする請求項1に記載の表面処理亜鉛めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は表面処理亜鉛めっき鋼板に関し、より詳しくは表面処理にクロムを使用することなく得た、導電性と耐食性に特に優れた表面処理亜鉛めっき鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より亜鉛めっき鋼板、亜鉛-アルミめっき鋼板などの亜鉛めっき鋼板は家電、自動車、建築の分野で広く使用されている。これらの鋼板は、鋼板の耐食性向上のために、めっきの上にクロメート被覆処理を施して、もしくはクロメート被覆処理を施した上にさらに有機皮膜を施して使用されている。有機皮膜を施す場合、このクロメート皮膜は有機皮膜との密着性を向上させるという役割も果たす。

【0003】

しかし、クロメート皮膜は耐食性や塗装密着性に優れているものの、6価クロムを含有するので、クロメート被覆工程において水質汚染防止法に規定される特別な排水処理を行う必要があり、コストアップになる欠点を有していた。このため、鋼板、特に亜鉛めっき鋼板の白錆の発生を防止するために、クロムを用いない表面処理技術が求められ、例えば、下記のように数多く提案されている。

【0004】

①特開平5-195244号公報には、(a)少なくとも4個のフッ素原子と、チタン、ジルコニウムなどの少なくとも1個の元素とからなる陰イオン成分(例えば、 $(TiF_6)^{2-}$ で示されるフルオロチタン酸)、(b)コバルト、マグネシウムなどの陽イオン成分、(c)PH調節のための遊離酸および(d)有機樹脂を含有するクロムフリー組成物からなる金属の表面処理方法が提案されている。

【0005】

②特開平9-241856号公報には、(a)水酸基含有共重合体、(b)リン、および(c)銅、コバルトなどの金属のリン酸塩を含有するクロムフリー組成物からなる金属の表面処理方法が提案されている。

【0006】

③特開平11-50010号公報には、(a)ポリヒドロキシエーテルセグメントと不飽和单量体の共重合体セグメントを有する樹脂、(b)リン酸および(c)カルシウム、コバルトなどの金属のリン酸塩を含有するクロムフリー組成物からなる金属の表面処理剤が提案されている。

【0007】

④特開平11-1069450号公報には、(a)マンガン、コバルトなどの多価金属イオン、(b)フルオロ酸、リン酸などの酸、(c)シランカップリング剤および(d)重合単位2~50の水溶性重合体を水性媒体に溶解した水溶性表面処理剤が提案されている。

【0008】

⑤特開平11-29724号公報には、(a)チオカルボニル基含有化合物、(b)リン酸イオンおよび(c)水分散性シリカを含有する水性防錆コーティング剤を亜鉛被覆鋼にコーティングする方法が提案されている。

【0009】

前記①~④の方法において、金属板に十分な付着量の表面処理剤(被覆剤、コーティング剤)を被覆した場合、すなわち、十分な膜厚の皮膜を施した場合には、まずまずの耐食性が得られるが、例えば、金属板の凸部などの一部が露出する

ような皮膜が施されていたり、膜厚が薄過ぎる場合には、耐食性が極めて不十分であった。つまり、金属板に対する表面処理剤の被覆率が100%の場合にのみ、耐食性があるが、被覆率が100%未満の場合には耐食性が不十分であった。これら表面処理剤には、導電性物質が含まれていないので、これを全面的に厚く被覆すると、導電性が低下する。導電性を上げようと皮膜の膜厚を薄くすると、耐食性が劣化するという問題があった。

【0010】

また、前記⑤の方法におけるチオカルボニル基含有化合物のような硫化物は、亜鉛などの金属表面に吸着しやすく、さらにチオール基イオンは、リン酸イオンとの相乗作用により、コーティング時に活性な亜鉛表面のサイトに吸着されて防錆効果を発揮する。この表面処理方法で得られた亜鉛系めっき鋼板は、表面を-NCS、-OCS基を有する層により被覆されると高耐食性を有するが、導電性がない。また導電性を確保するために、皮膜の膜厚を薄くするとチオカルボニル基含有化合物で被覆されていない部分が出現し、発錆の原因になる。すなわち、この方法でも耐食性と導電性を両立させることができない。

【0011】

さらに、前記①～⑤の従来技術は、いずれも金属表面と表面処理剤が形成する皮膜とを界面で強固に付着させる発想に基づく技術である。微視的に捕らえれば、金属表面と表面処理剤とは完全には密着し得ないので、密着性向上には限界があった。したがって、このような従来の技術においては、耐食性向上には、密着性ではなく、表面処理剤による皮膜の緻密性向上が重要であった。しかし、これは導電性の向上とは相容れない方向であった。

【0012】

特に最近、パソコン、複写機などの事務機、エアコンなどの家電製品においては、クロムを含有せず、耐食性を有し、さらに表面電気抵抗の小さい表面処理鋼板が求められている。表面電気抵抗が小さい鋼板、すなわち導電性が良好な鋼板は、電磁波によるノイズの漏洩を防止する効果があるためである。

しかし、従来のクロムを用いない技術の数多くの提案の中で、導電性と耐食性が共に満足できる表面処理亜鉛系めっき鋼板を開示するものはない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、表面処理剤の被覆工程および得られた表面処理亜鉛系めっき鋼板の使用の際に特別な排水処理が不要で、従来の表面処理亜鉛系めっき鋼板が有する欠点を改良し、特に耐食性と導電性が共に優れた表面処理皮膜を有する亜鉛系めっき鋼板を提供することを目的とするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記目的を達成するため、銳意検討した結果、亜鉛系めっき鋼板の表面に、クロメート被覆することなく、有機樹脂と金属塩を含有する表面処理剤を塗布することにより、特に導電性と耐食性に優れた皮膜を形成できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0015】

すなわち、本発明は、亜鉛系めっき層の表面に、導電性を有する中間層を有し、該中間層の上に、耐食性を有する有機樹脂層を有することを特徴とする表面処理亜鉛系めっき鋼板である。

【0016】

好ましい本発明は、前記有機樹脂層の前記中間層に対する被覆率が10~80%であることを特徴とする表面処理亜鉛系めっき鋼板である。

【0017】

また、本発明は、有機樹脂層がカルボキシル基含有単量体の重合体、カルボキシル基含有単量体とその他の重合性単量体との共重合体、水酸基含有単量体とカルボキシル基含有単量体との共重合体、さらには前記単量体とリン酸基含有単量体との共重合体を含有することが好ましい。

【0018】

また、本発明は、中間層がアルミニウム塩、マグネシウム塩およびマンガン塩を含有することが好ましい。

【0019】

また、本発明は、中間層がアルミニウム塩、マグネシウム塩、マンガン塩および亜鉛塩を含有することが好ましい。

【0020】

また、本発明は、中間層がリン酸塩を含有することが好ましい。

【0021】

また、本発明は、有機樹脂層がシリカを含有することが好ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板について、詳細に説明する。

本発明の亜鉛系めっき鋼板は、電気亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛-ニッケルめっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板、亜鉛-アルミ (Zn-Al) 溶融めっき鋼板などであり、亜鉛系のめっきが施された鋼板であれば特に制限されることはない。

【0023】

本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板は、亜鉛系めっき鋼板の表面に中間層と有機樹脂層が形成されている。中間層は、亜鉛系めっき鋼板と有機樹脂層との間に位置する層であり、耐食性と導電性を有することが特徴である。本発明において、「導電性を有する」は、三菱化学(株)製の4探針式表面抵抗計“ロレスタAP”を用いて測定した表面抵抗が0.1mΩ以下である場合を云う。

【0024】

中間層の存在は、本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板の厚さ方向の断面の組成分布を示す図1により証明される。図1において、スパッター時間が0秒の時が、最表面を指す。中間層とは、主に金属塩からなる、0.1mΩ以下の表面抵抗を有する層であり、0.1mΩを超えない程度に樹脂を含んでいてもよい。図1の中間層には、亜鉛系めっき層を示すZnと一部重なって、Mn、Sr、Pの分布が認められる。またわずかに、有機樹脂に起因するCの分布が認められる。さらに中間層と最表面の間にCの分布が認められ、これが有機樹脂層に相当する。なお、この測定は理学(株)製RF-GDS3860にて(アノード径4mmΦ、20W、Arガス流量300cc/minの条件)行った。このチャートから鉄換算のスパッター速度を基に、中間層厚を求めることができる。

【0025】

中間層は、亜鉛系めっき層に、導電性を有する金属塩を含有する表面処理剤を塗布、浸漬、スプレーなどの手段により接触させることにより形成される。その結果、導電性を有する金属塩がめっき層中の金属と反応し、強固な結合を形成して、亜鉛系めっき層の上に形成される薄層である。すなわち、表面処理剤に含有される有機樹脂成分に優先して、導電性を有する金属塩の解離イオンがめっき層中の金属イオンとイオン結合して、強固な密着状態を形成しているものと推察される。

【0026】

膜厚は接触条件や金属塩の種類などによって変化するが、50～500nm、好ましくは100～200nmである。50nm未満であると亜鉛めっき層との結合が不十分で、耐食性が劣化する。500nmを超えると、中間層の金属塩が多くなり、曲げ加工などにより中間層中で剥離が生じ、密着性が劣化するので、好ましくない。

【0027】

図2は、本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板の最表面の走査型電子顕微鏡(SEM)による写真(倍率400倍)である。一部に中間層のみが形成された亜鉛系めっき層のめっき結晶が認められる。このような、亜鉛系めっき自体のめっき結晶が観察される部分は、有機樹脂層が被覆されていない部分であり、本発明においては、この非被覆部分の存在が重要である。なお図2の写真は、無作為に抽出した10箇所の約 $220\mu\text{m} \times 150\mu\text{m}$ の範囲の視野内の1例である。また有機樹脂層の被覆率は、この写真の被覆部分の面積と非被覆部分の面積の割合から算出したものである。

【0028】

導電性金属塩としては、Cu, Co, Fe, Mn, Sn, V, Mg, Ba, Al, Ca, Sr, Zr, Nb, YおよびZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属のリン酸、硝酸、炭酸、硫酸などの無機塩、酢酸などの有機塩が挙げられる。またこれらの金属の水酸化物も好適であり、便宜的に塩に含める。好ましいのは、アルミニウム(Al), マンガン(Mn)およびマグネシウム(Mg)

) からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属のリン酸、硝酸、炭酸、硫酸、酢酸の塩と水酸化物である。特に好ましいのはアルミニウム(A1)、マンガン(Mn)およびマグネシウム(Mg)の3種の金属の無機塩を併用した場合である。さらに亜鉛の無機塩を併用するのが好ましい。

【0029】

本発明の有機樹脂層は、前記中間層の上に形成された最表面層である。

有機樹脂層は亜鉛めっき層の上に形成された中間層に、有機樹脂を含有する表面処理剤を塗布、浸漬、スプレーなどの手段により接觸させることにより形成される。あるいは、亜鉛めっき層に、導電性を有する金属塩と有機樹脂を含有する表面処理剤を接觸させることにより、中間層と有機樹脂層とが形成される。

表面処理剤中の全金属塩は、表面処理剤の固形分の5~60重量%が好ましい。また複数の金属塩を使用する場合、各金属塩は1~50重量%の割合で表面処理剤中に含有させるのが好ましい。1重量%未満では耐食性が劣り、60重量%を超えると溶接性が劣る傾向がある。

【0030】

有機樹脂層の皮膜の厚さは0.1~2μmであるのが好ましく、0.3~0.5μmであるのが特に好ましい。厚さが2μmを超えると、耐食性の向上効果はあるものの、導電性が低下し、かつコストアップとなる。一方、厚さが0.1μm未満であると、耐食性の向上効果が小さくなる傾向がある。

【0031】

有機樹脂層は、亜鉛系めっき層上に形成された中間層を全面的に、すなわち100%被覆するよりも、中間層が最表面に露出するように被覆することが好ましい。これにより、より優れた導電性と耐食性を得ることができる。図3は有機樹脂層の被覆率と導電性の関係を示し、図4は有機樹脂層の被覆率と耐食性の関係を示す。さらに好ましい被覆率は10~80%であり、特に好ましい被覆率は25~70%である。

【0032】

有機樹脂層は次に示す重合体、共重合体を含有するのが好ましい。すなわち、カルボキシル基含有単量体の重合体、カルボキシル基含有単量体とその他の重合

性单量体、例えば水酸基含有单量体や、水酸基含有单量体とリン酸基含有单量体との共重合体が挙げられる。

【0033】

共重合体成分の組成は特に限定されないが、水酸基含有单量体とカルボキシル基含有单量体との共重合体の場合には、水酸基含有单量体が0.5～95.5重量%であり、カルボキシル基含有单量体が0.5～95.5重量%であるのが好ましい。さらにリン酸基含有单量体を含む共重合体の場合には、水酸基含有单量体が0.5～95.4重量%であり、カルボキシル基含有单量体が0.5～95.4重量%であり、リン酸基含有单量体が0.1～5重量%であるのが好ましい。

【0034】

水酸基含有单量体が0.5重量%未満であると、有機樹脂層と下地層との密着に寄与する官能基が不足し、耐食性が劣化する恐れがある。一方水酸基含有单量体が95.5重量%を超えると、表面処理剤としての安定性が損なわれる傾向があるので好ましくない。カルボキシル基含有单量体が0.5重量%未満であると、有機樹脂層の緻密性が不足するため耐食性が劣化する傾向がある。一方カルボキシル基含有单量体が95.5重量%を超えると、カルボキシル基同士の会合により有効に作用する官能基の量が減少するので好ましくない。

【0035】

リン酸基含有单量体の含有量が5重量%を超えると、表面処理剤としての安定性が損なわれる。0.1重量%未満であると、有機樹脂層の緻密性が不足するため、耐食性が劣化する。

また共重合体の重量平均分子量は特に限定されないが、1万～数万程度である。

【0036】

水酸基含有单量体としては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシブチル、アクリル酸2,2-ビス(ヒドロキシメチル)エチル、(メタ)アクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-クロル-2-ヒドロキシプロ

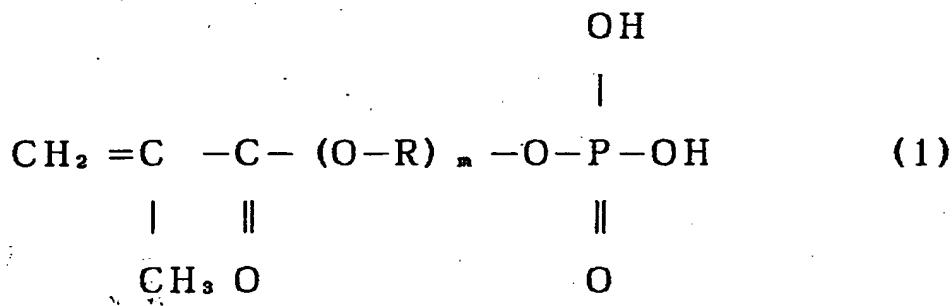
ピルなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシエステル類、アリルアルコール類、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチロール(メタ)アクリルアミドなどの水酸基含有アクリルアミド類のような還元性水酸基を有する单量体をあげることができる。好ましいのは、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチルである。

[0037]

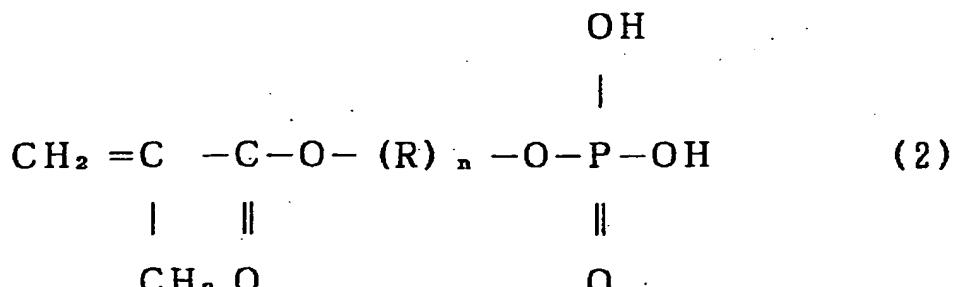
カルボキシル基含有单量体としては、エチレン性不飽和カルボン酸とその誘導体を挙げることができる。エチレン性不飽和カルボン酸は、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などのジカルボン酸である。誘導体としてはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩などが代表的である。好ましいのはアクリル酸、メタアクリル酸である。

[0038]

リン酸基含有单量体は、リン酸基と、エチレン性不飽和基を有する化合物で代表される付加重合性基を有する化合物であり、下記化学式（1）～（2）で示される化合物を例示することができる。



[0039]



[式中、Rは炭素数1以上の直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、mは0以上の整数であり、nは2以上の整数である。]

具体的にはメタアクリル酸2-ヒドロキシエチルの亜リン酸エステル、メタアクリル酸のペント（プロピレンオキサイド）エステルの亜リン酸エステルなどがあげられる。

【0040】

なお、水酸基含有单量体とカルボキシル基含有单量体を含有する水溶性共重合体、水酸基含有单量体とカルボキシル基含有单量体とリン酸基含有单量体を含有する共重合体はそれぞれ、本発明が期待する有機樹脂層の特性を維持する範囲内であれば、他の重合性单量体をさらに共重合しても良い。好適な单量体としては、例えばスチレン、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸メチルなどの（メタ）アクリル酸エステルをあげることができる。

【0041】

有機樹脂層に含有される共重合体としては、具体的にはアクリル酸重合体、マレイン酸重合体、イタコン酸重合体、アクリル酸-マレイン酸共重合体、アクリル酸-イタコン酸共重合体、メタアクリル酸-マレイン酸共重合体、アクリル酸2-ヒドロキシエチル/アクリル酸/アクリル酸ブチル/化学式（1）のメタアクリル酸2-ヒドロキシエチルの亜リン酸エステル/スチレン、アクリル酸2-ヒドロキシエチル/アクリル酸/アクリル酸ブチル/化学式（2）のメタアクリル酸のペント（プロピレンオキサイド）エステルの亜リン酸エステル/スチレンなどが例示される。

【0042】

本発明において、中間層と亜鉛系めっき層との密着性をさらに向上させ、剥離を防止し、耐食性を向上さるために、表面処理剤にさらにリン酸、フッ化水素酸、過酸化水素からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸を含有させることが好ましい。これらの酸は、亜鉛系めっき層の表面をエッチングし、中間層の密着性を向上させる効果がある。公知の亜鉛系めっき鋼板の表面処理剤や塗料に添加される量と同程度使用すれば、本発明においても十分な効果を発揮することができる。

【0043】

リン酸としては、表面処理剤中でリン酸となるものであれば如何なるものでも

よく、リン酸の他に、例えば、ポリリン酸、次亜リン酸、トリポリリン酸、ヘキサメタリン酸、第一リン酸、第二リン酸、第三リン酸、ポリメタリン酸、重リン酸などのリン酸系化合物をあげることができる。

【0044】

本発明において、中間層と有機樹脂層さらにめっき層との相互の密着性を上げるため、表面処理剤にさらにシランカップリング剤、チタンカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤からなる群より選ばれる少なくとも1種のカップリング剤を含有させることができが好ましい。

【0045】

シランカップリング剤としては、例えば γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -アミノエチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、N-[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどをあげることができる。

【0046】

チタンカップリング剤としては、例えばジイソプロポキシビス(アセチルアセトナトチタン、ジヒドロキシビス(ラクタト)チタン、ジイソプロポキシビス(2, 4-ペンタジオネート)チタニウム、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネートなどをあげることができる。

【0047】

ジルコニウムカップリング剤としては、例えばアセチルアセトンジルコニウム

ブチレート、ジルコニウムラクテート、ジルコニウムアセテートなどをあげることができる。

シランカップリング剤もまた、従来公知の亜鉛系めっき鋼板の表面処理剤や塗料に添加されている量と同程度使用すれば十分な効果を発揮することができる。

【0048】

本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板に需要家で施される上塗り塗装との密着性を上げ、さらには中間層と有機樹脂層の緻密性を上げるために、表面処理剤に金属酸化物を含有させることが好ましい。金属酸化物は、シリカ (SiO_2)、 MgO 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 Fe_2O_3 および Fe_3O_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種である。特に好ましいのはシリカである。シリカとしてはコロイダルシリカ、気相シリカなどが好適である。シリカの粒径は問わないが、微粒子であるほど、表面処理剤成分との混合が緻密になるので、好ましい。シリカはシランカップリング剤と併用すると相乗効果が得られる。

金属酸化物もまた、従来公知の亜鉛系めっき鋼板の表面処理剤や塗料に添加されている量と同程度使用すれば十分な効果を発揮することができる。

【0049】

また、本発明において、その他の性能を付与するため、表面処理剤にワックスやその他の表面処理剤に通常使用される各種添加剤を含有させてもよい。

【0050】

本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板を製造する方法としては、亜鉛系めっき鋼板の表面に、前記した中間層形成成分および／または前記した有機樹脂層形成成分を有機溶媒、無機溶媒または水性媒体に溶解または分散させた表面処理剤を塗布し（接触させ）、リンガーロールで押圧し、乾燥して、各層を形成・硬化させる方法が一般的である。表面処理剤を鋼板に塗布するには、ロールコート、スプレー塗装、刷毛塗り、浸漬塗装、カーテンフローなどの方法を用いる。また、塗布量・付着量は前記した中間層と有機樹脂層の膜厚の範囲内となるように調整するが、全体の皮膜の膜厚は $0.5 \sim 2.5 \mu m$ であるのが好ましい。

【0051】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を詳しく説明する。

【実施例1～26、31～57、比較例1～2】

下記亜鉛系めっき鋼板A～Fに、下記の各種有機樹脂A～Kまたは各種添加剤L～R、金属塩(A1, Mg, Mn, Co, Znのリン酸塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩など)、シリカA～C、シランカップリング剤A～C、その他の成分を第1表～第3表に記載した割合で含有し、水を溶媒とする表面処理剤A～Rをロールコート塗装した。その後、20秒で鋼板温度が150℃となるように加熱して、中間層と有機樹脂層の合計膜厚が0.5～2.1μmの皮膜を形成させ、試験片を作製した。表面処理剤中の有機樹脂/金属塩/シリカ/シランカップリング剤/その他の成分の重量比率は例えば28/28/4/1/45である。ただし比較例1～2の表面処理剤中の有機樹脂/シリカ/シランカップリング剤の重量比率は70/20/10である。2種以上の金属塩を併用する場合は、各金属塩を等重量ずつ使用する。

【0052】

【実施例27～30、58～61】

実施例1～26および31～57と同様の方法で、下記亜鉛系めっき鋼板A～Fに、中間層と有機樹脂層を形成した後、さらに有機樹脂H～Kを含有し、水または有機溶媒とする表面処理剤をロールコート塗装した。その後、20秒で鋼板温度が150℃となるように加熱して、上層の有機樹脂層の膜厚が0.5μmの皮膜を形成させ、試験片を作製した。なお、表面処理剤中の有機樹脂/金属塩/シリカ/シランカップリング剤/その他の成分の重量比率は28/28/4/1/45である。

【0053】

亜鉛系めっき鋼板A～F：

板A：電気亜鉛めっき鋼板(板厚：1.0mm, Zn: 20g/m²)

板B：電気亜鉛-ニッケルめっき鋼板(板厚：1.0mm, Zn-Ni: 20g/m², Ni: 12重量%)

板C：溶融亜鉛めっき鋼板(板厚：1.0mm, Zn: 60g/m²)

板D：合金化溶融亜鉛めっき鋼板（板厚：1.0mm、Zn：60g/m²、Fe：10重量%）

板E：亜鉛5%アルミニウム鋼板（“ガルファン”、板厚：1.0mm、60g/m²、Al：5重量%）

板F：亜鉛55%アルミニウム鋼板（“ガルバリウム”、板厚：1.0mm、60g/m²、Al：55重量%）

【0054】

有機樹脂A～K：

樹脂A～Hの数値は共重合体の重合単位の重量比率である。

樹脂A：アクリル酸/マレイン酸=90/10（分子量2万）

樹脂B：アクリル酸/イタコン酸=70/30（分子量1.5万）

樹脂C：メタアクリル酸/マレイン酸=80/20（分子量2.5万）

樹脂D：メタアクリル酸/イタコン酸=60/40（分子量2.5万）

樹脂E：スチレン/BMA/AA/2HEA/P₁=40/10/25/20/2（分子量：3万）

樹脂F：スチレン/BMA/AA/2HEA/P₂=25/25/25/20/2（分子量：3万）

樹脂G：スチレン/BMA/AA/2HEA/P₁/P₂=25/25/20/20/2/2（分子量：3万）

樹脂H：エチレン/アクリル酸=95/5（分子量：1.5万）

樹脂I：ポリビニルブチラールシリケート（分子量：1.5万）

樹脂J：エポキシ変性ウレタン樹脂（分子量：2.5万）

樹脂K：ウレタン樹脂（エマルジョン）

【0055】

添加剤L：チオ尿素

添加剤M：1,3-ジエチル-2-チオ尿素

添加剤N：2,2'-ジトリルチオ尿素

添加剤O：1,3-ジフェニル-2-チオ尿素

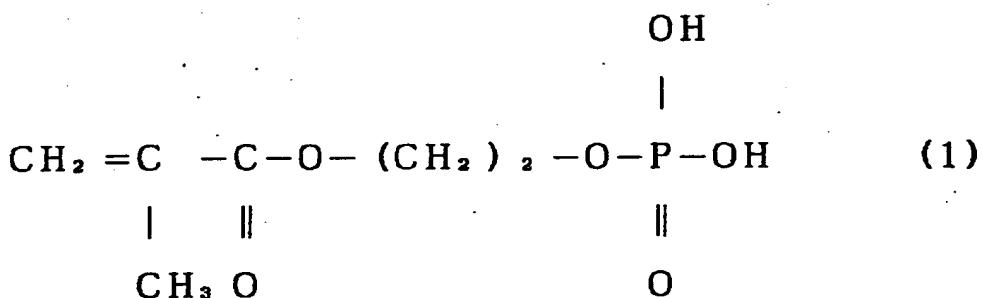
添加剤P：チオアセトアミド

添加剤Q：チオアセトアルデヒド

添加剤R：チオ安息香酸

【0056】

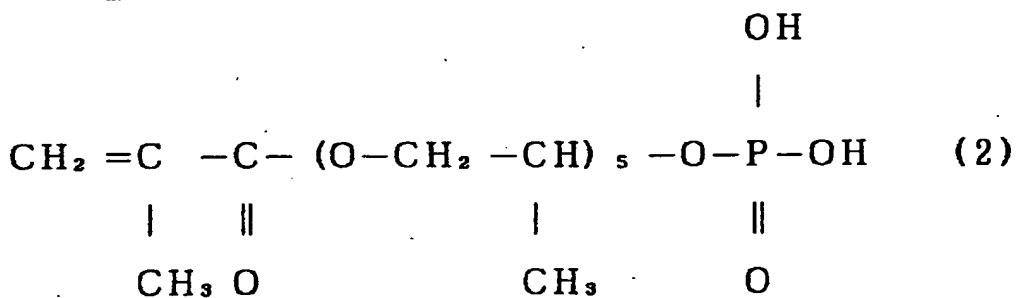
前記有機樹脂において、BMAはメタアクリル酸ブチル、AAはアクリル酸、2HEAはアクリル酸2-ヒドロキシエチル、BAはアクリル酸ブチル、MMAはメタアクリル酸メチル、2HBAはアクリル酸2-ヒドロキシブチル、P₁は構造式(1)



で示される化合物である。

【0057】

また、P₂は構造式(2)



で示される化合物である。

【0058】

シリカ：

シリカA：コロイダルシリカ（“スノーテックスO” 日産化学（株）製）

シリカB：コロイダルシリカ（“スノーテックスOL” 日産化学（株）製）

）

シリカC：気相シリカ（“Aerosil 130” 日本エアロジル（株）製）

【0059】

シランカップリング剤：

シランA：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（“KBM403”

（信越化学工業（株）製）

シランB：“KBM402”（信越化学工業（株）製）

シランC：“KBM603”（信越化学工業（株）製）

【0060】

金属塩の種類：

P：リン酸塩

A：酢酸塩

N：硝酸塩

S：硫酸塩

C：炭酸塩

【0061】

各試験片について下記の特性（平板部耐食性、上塗り塗装密着性、耐指紋性、導電性および点溶接性）を下記の試験方法に従って評価した。また中間層、有機樹脂層の存在はGDS測定を行い、元素分析プロフィールから判断した。

＜平板部耐食性＞

試験片を70mm×150mmの大きさに剪断後、端面部をシールし、塩水噴霧試験（JIS Z-2371）を行い、各試験片表面の面積の5%に白鏽が発生するまでに要する時間を下記の評価基準に従って評価した。結果を第4表～第5表に示した。

☆：144時間以上

◎：120時間以上 144時間未満

○：96時間以上 120時間未満

△：72時間以上 96時間未満

×：72時間未満

【0062】

＜上塗り塗装密着性＞

JIS K-5400に準拠して、メラミンーアルキッド系樹脂（“オルガセレクト120ホワイト”：日本ペイント（株）製）を膜厚20μmにバーコート

塗装し、135°Cで15分間焼付け（硬化）後、各試験片上の皮膜を貫通して素地鋼に達する切り傷をカッターナイフで1mm間隔で基盤目状に付け、この基盤目の上に粘着テープを貼り、剥がした後の皮膜の付着状態を目視により観察し、以下の評価基準に従って評価した。結果を第4表～第5表に示した。

- ◎： 皮膜剥離面積が0%
- ： 皮膜剥離面積が0%超 5%以下
- △： 皮膜剥離面積が5%超 15%以下
- ×： 皮膜剥離面積が15%超 35%以下
- ××： 皮膜剥離面積が35%超

【0063】

〈耐指紋性〉

各試験片上の白色ワセリン塗布前後の色調（L値、a値、b値）の変化を分光式色差計（“SQ2000”：日本電色（株）製）を用いて測定し、次式（1）で示す△Eで評価した。結果を第4表～第5表に示した。

- ◎： ΔE 1以下
- ： ΔE 1超 2以下
- △： ΔE 2超 3以下
- ×： ΔE 3超

【0064】

【数1】

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

【0065】

〈導電性〉

試験片を300mm×200mmの大きさに剪断後、4端子4探針式表面抵抗計（“ロレスタAP”：三菱化学（株）製）を用いて、下記10座標による位置補正を行なった後の表面抵抗値を平均値で評価した。結果を第4表～第5表に示した。

(50, 30) (50, 90) (50, 150) (50, 210) (50, 2

70) (150, 30) (150, 90) (150, 150) (150, 210)
) (150, 270)

◎: 0. 1 mΩ未満

○: 0. 1 mΩ以上 0. 5 mΩ未満

△: 0. 5 mΩ以上 1. 0 mΩ未満

×: 1. 0 mΩ超

【0066】

＜点溶接性＞

試験片（板厚 $t = 0.8 \text{ mm}$ ）について、下記の条件で溶接を行い、適正電流範囲を求めた後、連続打点性を調査し、ナゲット径が $5\sqrt{t}$ を得られなくなる限界打点数で評価した。結果を第4表～第5表に示した。

条件：

電極：先端径 5 mm の C F 型電極

加压力：190 kgf

溶接時間：スクイズ時間 5 サイクル、ウェルド時間 8 サイクル、クール時間 30 サイクル (50 Hz 地域)

評価基準：

○: 1000 点以上

△: 500 点以上 1000 点未満

×: 500 点未満

【0067】

【表1】

| 例 | 番号 | 鋼板 | | 中間層 | | 有機樹脂層 | | 表面処理剤組成 | | 金属塗の種類 |
|---|----|------------|-------|-----|------------|-------|----------|---------|--------|--------|
| | | 金屬 | 膜厚 | 樹脂 | 金属 | シリカ | ジンカブリッジ剤 | 膜厚 | 被覆率(%) | |
| 1 | 2 | Co | 150nm | B | Co | A | A | 0.44m | 50 | 酢酸塗 |
| | 3 | Al | 150nm | B | Al | A | A | 0.44m | 50 | 酢酸塗 |
| | 4 | Mg | 150nm | B | Mg | A | A | 0.44m | 50 | 酢酸塗 |
| | 5 | Mn | 150nm | B | Mn | A | A | 0.44m | 50 | 酢酸塗 |
| | 6 | Zn | 150nm | B | Zn | A | A | 0.44m | 50 | 酢酸塗 |
| | 7 | Fe | 150nm | B | Fe | A | A | 0.44m | 50 | 酢酸塗 |
| | 8 | Sn | 150nm | B | Sn | A | A | 0.44m | 50 | 酢酸塗 |
| | 9 | Ag | 150nm | B | Ag | A | A | 0.44m | 50 | 硫酸塗 |
| | 10 | V | 150nm | B | V | A | A | 0.44m | 50 | 硫酸塗 |
| | 11 | Ba | 150nm | B | Ba | A | A | 0.44m | 50 | 硫酸塗 |
| | 12 | Zn, Mn | 150nm | B | Zn, Mn | A | A | 0.44m | 50 | 硫酸塗 |
| | 13 | Al, Mg | 150nm | B | Al, Mg | A | A | 0.44m | 50 | 硫酸塗 |
| | 14 | Mn, Co | 150nm | B | Mn, Co | A | A | 0.44m | 50 | 硫酸塗 |
| | 15 | Ba, Al | 150nm | B | Ba, Al | A | A | 0.44m | 50 | 硫酸塗 |
| | 16 | Mg, Co | 150nm | B | Mg, Co | A | A | 0.44m | 50 | 硫酸塗 |
| | 17 | Mn | 150nm | B | Mn | A | A | 0.44m | 50 | 硫酸塗 |
| | 18 | Co | 150nm | B | Co | A | A | 0.44m | 50 | 硫酸塗 |
| | 19 | Al, Mn, Zn | 150nm | B | Al, Mn, Zn | A | A | 0.44m | 50 | 硫酸塗 |
| | 20 | Al, Mn, Zn | 150nm | B | Al, Mn, Zn | A | A | 0.44m | 50 | 硫酸塗 |
| | 21 | Al, Mn, Mn | 150nm | A | Al, Mn, Mn | A | A | 0.44m | 50 | 硫酸塗 |
| | 22 | Al, Mn, Mn | 150nm | C | Al, Mn, Mn | A | A | 0.44m | 50 | 硫酸塗 |

[表2]

第2表

| 例 番号 | 銅板 | 中間層 | | | 樹脂 | 金属 | シリカ | シリカアリング 剤 | 膜厚 | 被覆率 (%) | 表面処理剤組成 | |
|-----------------|----|------------|-------|----|------------|----|-----|--------------|-------|------------|---------------------------|--|
| | | 金屬 | 中間層 | 膜厚 | | | | | | | シリカアリング 剤/樹脂/金属 の種類 | |
| 23 発明 例 | A | Al, Zn, Sn | 150nm | 0 | Al, Zn, Sn | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 28/22/4/1/45 | |
| 24 | A | Al, Zn, Sn | 150nm | 0 | EF | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 28/22/4/1/45 | |
| 25 | A | Al, Zn, Sn | 150nm | 0 | GB | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 28/22/4/1/45 | |
| 26 | A | Al, Zn, Sn | 150nm | 0 | BB | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 28/22/4/1/45 | |
| 27 ¹ | A | Al, Zn, Sn | 200nm | 0 | BB | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 30/20/3/-45 | |
| 28 ² | A | Al, Zn, Sn | 200nm | 0 | BA | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 30/20/3/-45 | |
| 29 ³ | A | Al, Zn, Sn | 200nm | 0 | BC | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 30/20/3/-45 | |
| 30 ⁴ | A | Al, Zn, Sn | 200nm | 0 | CD | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 30/20/3/-45 | |
| 31 | A | Al, Zn, Sn | 200nm | 0 | EF | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 30/20/3/-45 | |
| 32 | A | Al, Zn, Sn | 200nm | 0 | FG | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 30/20/3/-45 | |
| 33 | A | Al, Zn, Sn | 200nm | 0 | GA | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 30/20/3/-45 | |
| 34 | A | Al, Zn, Sn | 200nm | 0 | DA | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 30/20/3/-45 | |
| 35 | A | Al, Zn, Sn | 200nm | 0 | EB | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 30/20/3/-45 | |
| 36 | A | Al, Zn, Sn | 200nm | 0 | FC | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 30/20/3/-45 | |
| 37 | A | Al, Zn, Sn | 200nm | 0 | GD | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 30/20/3/-45 | |
| 38 | A | Al, Zn, Sn | 200nm | 0 | EA | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 30/20/3/-45 | |
| 39 | A | Al, Zn, Sn | 200nm | 0 | FB | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 30/20/3/-45 | |
| 40 | A | Al, Zn, Sn | 200nm | 0 | GC | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 30/20/3/-45 | |
| 41 | A | Al, Zn, Sn | 200nm | 0 | ED | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 30/20/3/-45 | |
| 42 | A | Al, Zn, Sn | 200nm | 0 | FD | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 30/20/3/-45 | |
| 43 | A | Al, Zn, Sn | 200nm | 0 | GD | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 30/20/3/-45 | |
| 44 | A | Al, Zn, Sn | 200nm | 0 | ED | AA | AA | AA | 0.4μm | 50 | 30/20/3/-45 | |

*1: 上層有機皮膜: 樹脂H 膜厚 0.5μm
*2: 上層有機皮膜: 樹脂I 膜厚 0.5μm

*3: 上層有機皮膜: 樹脂J 膜厚 0.54μm
*4: 上層有機皮膜: 樹脂K 膜厚 0.54μm

【表3】

| 例 番号 | 鋼板 番号 | 中間層 | | | 有機樹脂層 | | | 表面処理剤組成 樹脂/金属塗/シリカ 剤/他(wt%) | 金属塗の 種類 |
|---------------|----------|---------|---------|----------|-----------------------------|----------|----------------|-----------------------------------|------------|
| | | 添加 剤 | 金属 層 | 膜厚 nm | 樹脂 金属 シリカ シリカ 剤 | 膜厚 nm | 被覆 率 (%) | | |
| 45 発明 例 | 45 | A | Sn, Hg | 200nm | A A A | 0.34nm | 50 | 22/28/0/2/48 | リノン酸塗 |
| 46 | 46 | A | Sn, Hg | 200nm | A A A | 0.34nm | 50 | 28/22/5/1/44 | リノン酸塗 |
| 47 | 47 | A | Sn, Hg | 200nm | A A A | 0.34nm | 50 | 22/28/3/0/47 | リノン酸塗 |
| 48 | 48 | A | Sn, Hg | 200nm | A A A | 0.34nm | 50 | 30/20/5/1/44 | リノン酸塗 |
| 49 | 49 | A | Sn, Hg | 200nm | A A A | 0.34nm | 50 | 30/20/5/1/44 | リノン酸塗 |
| 50 | 50 | A | Sn, Hg | 200nm | A A B | 0.34nm | 50 | 30/20/5/1/44 | リノン酸塗 |
| 51 | 51 | A | Sn, Hg | 300nm | C D E F G | 0.44nm | 50 | 40/35/0/0/25 | リノン酸塗 |
| 52 | 52 | A | Sn, Hg | 300nm | B B B B | 0.44nm | 50 | 40/35/0/0/25 | リノン酸塗 |
| 53 | 53 | A | Sn, Hg | 300nm | B B B B | 0.44nm | 50 | 40/35/0/0/25 | リノン酸塗 |
| 54 | 54 | A | Sn, Hg | 300nm | B B B B | 0.44nm | 50 | 40/35/0/0/25 | リノン酸塗 |
| 55 | 55 | A | Sn, Hg | 300nm | B B B B | 0.44nm | 50 | 40/35/0/0/25 | リノン酸塗 |
| 56 | 56 | A | Sn, Hg | 300nm | B B B B | 0.44nm | 50 | 40/35/0/0/25 | リノン酸塗 |
| 57 | 57 | A | Sn, Hg | 300nm | B B B B | 0.44nm | 50 | 40/35/0/0/25 | リノン酸塗 |
| 58 | 58 | A | Sn, Hg | 150nm | A A A A | 0.54nm | 50 | 40/35/0/0/25 | リノン酸塗 |
| 59 | 59 | A | Sn, Hg | 150nm | A A A A | 0.54nm | 50 | 40/35/0/0/25 | リノン酸塗 |
| 60 | 60 | A | Sn, Hg | 150nm | A A A A | 0.54nm | 50 | 40/35/0/0/25 | リノン酸塗 |
| 61 | 61 | A | Sn, Hg | 150nm | A A A A | 0.54nm | 50 | 40/35/0/0/25 | リノン酸塗 |
| 62 | 62 | A | Sn, Hg | 100nm | A A A A | 0.54nm | 50 | 28/22/3/0/47 | リノン酸塗 |
| 63 | 63 | A | Sn, Hg | 100nm | A A A A | 0.54nm | 50 | 28/22/3/0/47 | リノン酸塗 |
| 64 | 64 | A | Sn, Hg | 100nm | A A A A | 0.54nm | 50 | 28/22/3/0/47 | リノン酸塗 |
| 65 | 65 | A | Sn, Hg | 100nm | A A A A | 0.54nm | 50 | 28/22/3/0/47 | リノン酸塗 |
| 66 | 66 | A | Sn, Hg | 100nm | A A A A | 0.54nm | 50 | 28/22/3/0/47 | リノン酸塗 |
| 67 | 67 | A | Sn, Hg | 100nm | A A A A | 0.54nm | 50 | 28/22/3/0/47 | リノン酸塗 |
| 68 | 68 | A | Sn, Hg | 100nm | A A A A | 0.54nm | 50 | 30/20/3/1/46 | リノン酸塗 |
| 比較 例 | 1 | - | - | 150nm | B | 0.5μm | 50 | 50/-/20/10/- | 炭酸塗 |
| | 2 | - | - | 150nm | B | 0.5μm | 100 | 50/-/20/10/- | 炭酸塗 |

* 5 : 上層有機樹脂層 : 樹脂H 膜厚0: 5μm 6 : 上層有機樹脂層 : 樹脂I 膜厚0: 5μm
7 : 上層有機樹脂層 : 樹脂J 膜厚0: 5μm 8 : 上層有機樹脂層 : 樹脂K 膜厚0: 5μm

【表4】

第 4 表

【表5】

第 5 表

[0072]

【発明の効果】

本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板はクロムを含有しない、いわゆるノンクロムめっき鋼板である。

メート処理鋼板であり、特に導電性と耐食性が共に優れているので、従来の自動車、家電、建材分野で使用されているクロメート処理鋼板に代替し得るものである。さらに、クロムを含有しないことから、容器関連、食器関連、屋内用建材に至るまでの広い用途に使用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板のGDSによる各層成分の分布を示すグラフである。

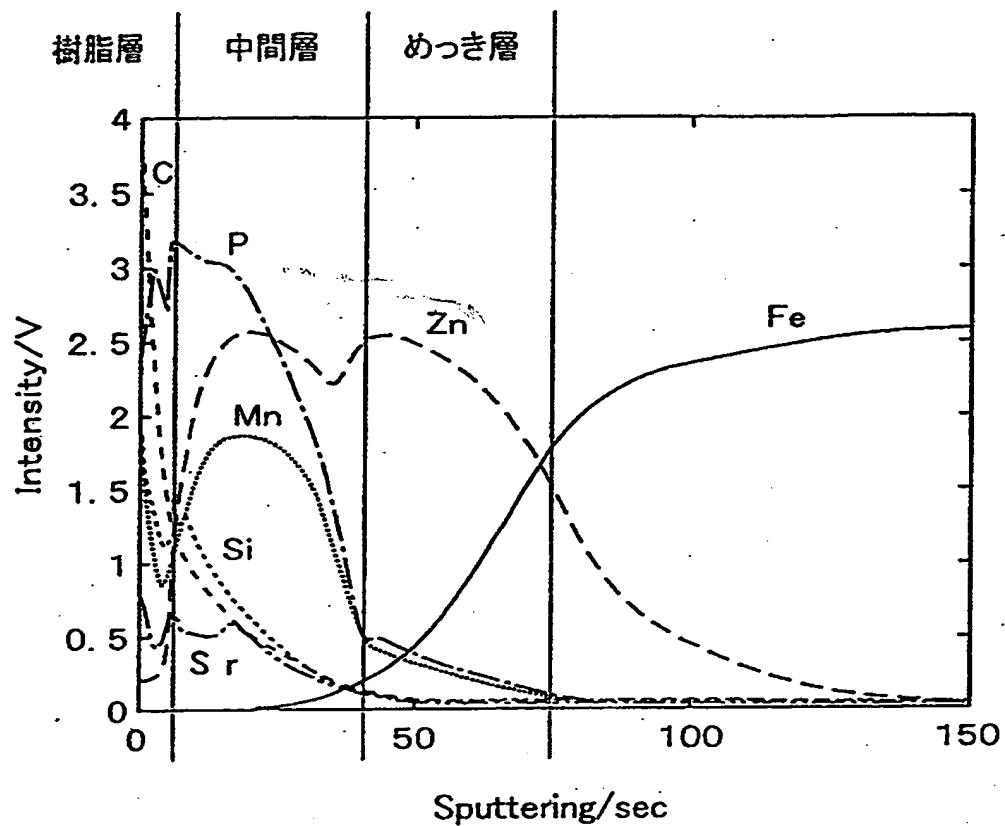
【図2】 本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板の白金-パラジウム蒸着処理後のSEM写真(倍率400倍)である。

【図3】 有機樹脂層の被覆率と導電性の関係を示すグラフである。

【図4】 有機樹脂層の被覆率と耐食性の関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

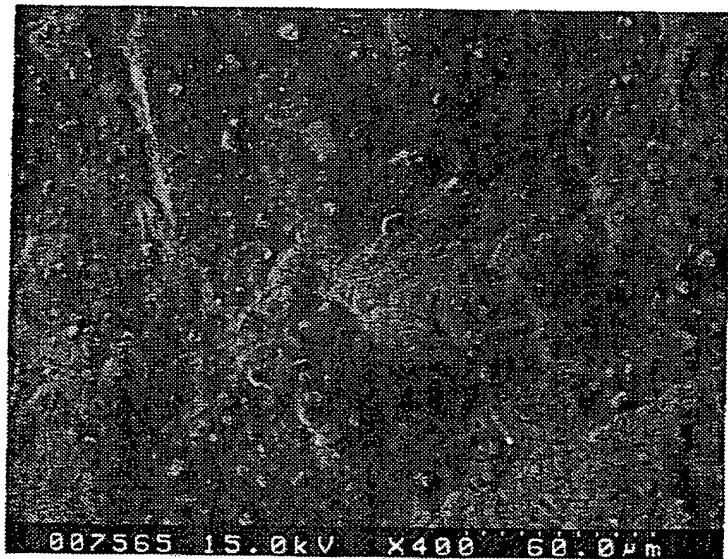
【図1】



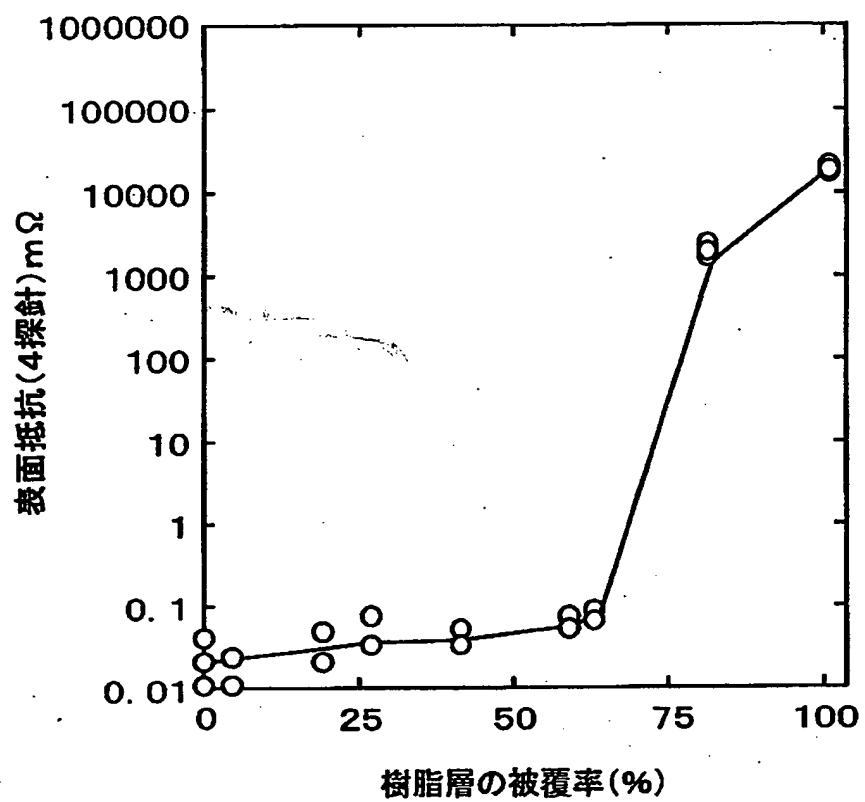
GDSによる本発明の皮膜構造の一例

【図2】
図面代用写真

本発明の亜鉛系めっき鋼板のSEM観察写真
(Pt-Pd蒸着処理後、観察)

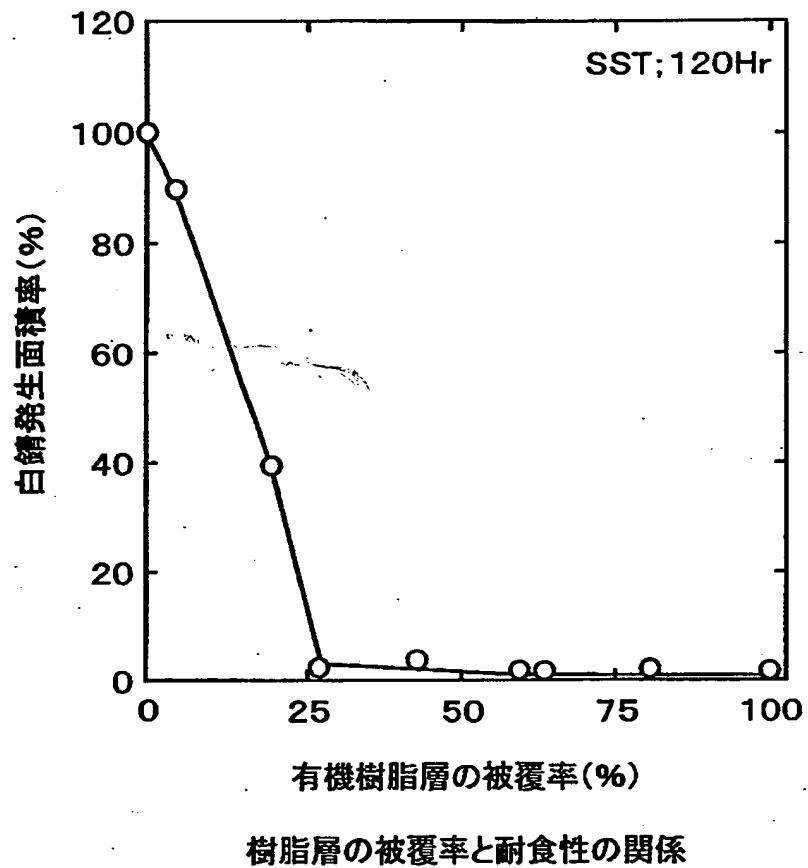


【図3】



樹脂層の被覆率と導電性の関係

【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 クロメート皮膜なしの、導電性と耐食性が共に優れた表面処理亜鉛系めっき鋼板の提供。

【解決手段】 亜鉛系めっき鋼板表面に、特定の金属塩と特定の有機樹脂を含有する表面処理剤を塗布することにより、該鋼板表面に導電性を有する中間層を介して、耐食性を有する有機樹脂層を形成してなる表面処理亜鉛めっき系鋼板。中間層に対する有機樹脂層の被覆率が10~80%であると、より優れた結果が得られる。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000001258]

1. 変更年月日 1990年 8月13日

[変更理由] 新規登録

住 所 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
氏 名 川崎製鉄株式会社

VERIFICATION OF TRANSLATION

I, Toshiro Imaki, of 21-23, Karabe 4-chome, Narita-shi, Chiba-ken 286-0036 Japan, do solemnly and sincerely declare that:

1. I am well acquainted with the Japanese and English Languages;
2. This translation is an accurate English translation of the accompanying certified copy of Japan Patent Application No. Heisei 11-324535 filed on October 8, 1999 in the name of Kawasaki Steel Corporation; and
3. I make this declaration, conscientiously believing the same to be true.

Dated this 27th day of May 2003.

Toshiro Imaki
Toshiro Imaki

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: October 8, 1999

Application Number: Heisei 11-324535

Applicant(s): Kawasaki Steel Corporation

September 18, 2000

Commissioner,

Patent Office Kozo OIKAWA

Certification No. 2000-3073655

[Name of Document] Application for Patent
[Serial No.] 99J01076
[Date of Filing] October 8, 2000
[Addressee] Director-General of the Patent Office
[Int. Cl.] C23C 22/00
[Inventor]
[Address] c/o Technical Research Laboratories,
Kawasaki Steel Corporation,
1, Kawasaki-cho, Chuo-ku,
Chiba-shi, Chiba
[Name] Shigeru UMINO
[Inventor]
[Address] c/o Technical Research Laboratories,
Kawasaki Steel Corporation,
1, Kawasaki-cho, Chuo-ku,
Chiba-shi, Chiba
[Name] Hiroyuki OGATA
[Inventor]
[Address] c/o Technical Research Laboratories,
Kawasaki Steel Corporation,
1, Kawasaki-cho, Chuo-ku,
Chiba-shi, Chiba
[Name] Chiyoko TADA
[Applicant]
[ID No.] 000001258
[Name] Kawasaki Steel Corporation

[Agent]

[ID No.] 100080159

[Attorney]

[Name] Mochitoshi WATANABE

[Tel No.] 3864-4498

[Agent]

[ID No.] 100090217

[Attorney]

[Name] Haroko MIWA

[Tel No.] 3864-4498

[Application Fees]

[Prepayment No.] 006910

[Amount Paid] 21,000 yen

[List of Document Attached]

[Name of Document] Specification 1

[Name of Document] Drawing 1

[Name of Document] Abstract 1

[General Authorization No.] 9712299

[Name of Document] Specification

[Title of the Invention]

STEEL SHEET HAVING SURFACE-TREATED
ZINC-BASED PLATING

[Claims]

[Claim 1] A steel sheet having surface-treated zinc-based plating comprising a zinc-based plating layer, a conductive intermediate layer and an organic resin layer having corrosion resistance, all of the layers being superimposed one on another in the order mentioned.

[Claim 2] A steel sheet having surface-treated zinc-based plating according to claims 1, wherein the organic resin layer has a coverage of 10 to 80% with respect to the intermediate layer.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

The present invention relates to steel sheets having surface-treated zinc-based plating. More particularly, the invention relates to a steel sheet having surface-treated zinc-based plating that has a chromium-free surface-treated layer, and which has excellent conductivity and corrosion resistance.

[0002]

[Description of the Related Art]

Heretofore, steel sheets having zinc-based plating such as zinc-plated ones and zinc-aluminum-plated ones have found wide

applications in industries which produce domestic appliances, automobiles and building materials. Such steel sheets with a chromate coating applied on a plated face, or with an organic layer further disposed on the chromate layer for improving corrosion resistance have been commonly used. When the organic layer is used, the chromate layer performs another role in that it forms a strong bond thereto.

[0003]

The above-mentioned chromate layer is highly resistant to corrosion and can bond easily to coating compositions. However, this chromate layer has a drawback in that because it contains hexavalent chromium, it is required that an extra draining treatment be performed at the chromate coating step as provided by the Japanese Water Pollution Prevention Law, and consequently, high costs are entailed. To prevent white rust from developing on steel sheets, zinc based-plated ones in particular, a demand for the development of a technique of surface-treating such steel without the need for chromium has arisen. To this end, a number of proposals as, for instance, the ones described below have been presented.

[0004]

(1) In Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 5-195244, a process for surface-treating a metal in which a chromium-free composition is used is proposed. This composition contains (a) an anionic component composed of at least four fluorine atoms and at least one element of titanium and zirconium

(fluorotitanic acid, represented as $(TiF_6)^{2-}$, for example), (b) a cationic component such as cobalt or magnesium, (c) a free acid for pH adjustment, and (d) an organic resin.

[0005]

(2) In Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 9-241856, a process for surface-treating a metal in which a chromium-free composition is used is proposed. This composition contains (a) a hydroxyl group-containing copolymer, (b) phosphorus, and (c) phosphates of metals such as copper and cobalt.

[0006]

(3) In Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 11-50010, a surface-treating agent for use in a metal is proposed which surface-treating agent is formulated with a chromium-free composition. This composition contains (a) a resin having a polyhydroxy ether segment and a copolymer segment of unsaturated monomers, (b) phosphoric acid, and (c) phosphates of metals such as calcium and cobalt.

[0007]

(4) In Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 11-1069450, a water-soluble surface-treating agent is proposed which is prepared by dissolving in an aqueous medium (a) polyvalent metal ions such as of manganese and cobalt, (b) acids such as fluoro acid and phosphoric acid, (c) a silane coupling agent, and (d) a water-soluble polymer with a polymerization unit of 2 to 50.

[0008]

(5) In Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 11-29724, a process for coating an aqueous rust preventive on zinc-coated steel is proposed. This rust preventive contains (a) a thiocarbonyl group-containing compound, (b) a phosphoric acid ion, and (c) water-dispersible silica.

[0009]

In the processes of items (1) to (4) above, corrosion resistance is obtained to a fairly good extent when a sufficient amount, that is, a sufficient thickness of surface-treating agent (a covering agent or a coating agent) is applied to a metal sheet. However, corrosion resistance is extremely low, for example, when the layer is disposed on a metal sheet with nodules which are partly exposed from the layer, or when the layer of the coating formed is too thin. In other words, corrosion resistance is regarded as acceptable only when there is 100% coverage of the metal sheet by the surface-treating agent, but corrosion resistance is insufficient when the coverage is less than 100%. The above-mentioned surface-treating agents do not contain any conductive materials. When disposed as a whole to a greater coating thickness, this resin layer becomes less conductive. To enhance conductivity, the coating thickness may be reduced, but this poses a problem in that the resulting resin layer becomes less resistant to corrosion.

[0010]

A sulfide such as the thiocarbonyl group-containing compound used in the process of item (5) is, in itself, likely to be easily adsorbed on the surface of a metal such as zinc. In addition, as a synergistic effect with a phosphoric acid ion, a thiol group ion is adsorbed at active sites on the zinc surface during coating of the rust preventive. Thus, rust can be effectively prevented. The steel plate having zinc-based plating obtained by this surface-treating process is highly resistant to corrosion when covered on the surface with a layer structured to have a -NCS group or a -OCS group, but on the other hand, is not conductive as a whole. If such a layer is made thinner in order to achieve conductivity, portions of the layer, which have not been covered with the thiocarbonyl group-containing compound, appear eventually causing rust. Thus, corrosion resistance and conductivity performance cannot be well balanced even with the process noted here.

[0011]

Moreover, all the conventional art cited above in items 1 to 5 are based on the conception that a strong bond should be formed at an interfacial boundary between the surface of a metal and the layer to be derived from a surface-treating agent. From a microscopic perspective, the surface-treating agent cannot be completely bonded to the metal surface, and as a result, there is a limit to how much the bondability can be improved. In enhancing corrosion resistance, therefore, the above conventional art focuses

on improvements in the denseness of a resin layer to be derived from a surface-treating agent, but not on the bondability between a surface-treating agent and a metal surface. But improved density and improved conductivity are contradictory requirements.

[0012]

In office appliances such as personal computers and copiers, as well as household appliances such as air conditioners, there has recently been a demand for a surface-treated steel sheet that is not only devoid of chromium and resistant to corrosion, but which has a low surface electrical resistance. The reason for this demand is that steel sheets with low surface electrical resistance, i.e., steel sheets with good conductivity, are effective in preventing the leakage of noise due to electromagnetic waves. Although many proposals for the surface treatment of metals without reliance on chromium are known, none of them discloses a steel sheet having surface-treated zinc-based plating which can meet requirements of both high conductivity and corrosion resistance.

[0013]

[Problem to be Overcome by the Invention]

Taking into account the foregoing situation of the known art, the present invention provides a steel sheet having surface-treated zinc-based plating that needs no extra draining treatment at the step in which a surface-treating agent is coated and at the time the resulting steel sheet is put to practical use and has overcome the defects experienced in the known art. In particular, an object of

the invention is to provide a steel sheet having zinc-based plating having formed thereon a surface-treated layer, and which has excellent conductivity and corrosion resistance.

[0014]

[Means for Overcoming the Problem]

In order to achieve the above object, the present inventors have conducted intensive research and have now found that by applying a surface-treating agent containing metal salts and an organic resin, a surface-treated layer can be formed on the surface of a steel sheet having zinc-based plating with no need for chromate coating, which layer is significantly conductive and highly resistant to corrosion. This invention has been made on the basis of this concept.

[0015]

More specifically, the present invention provides a steel sheet having surface-treated zinc-based plating comprising a zinc-based plating layer, a conductive intermediate layer and an organic resin layer having corrosion resistance, all of the layers being superimposed one on another in the order mentioned.

[0016]

In the steel sheet having surface-treated zinc-based plating stated above, the organic resin layer preferably has a coverage of 10 to 80% with respect to the intermediate layer.

[0017]

In the present invention, the organic resin layer preferably

contains polymers derived from carboxyl group-containing monomer, copolymers derived from carboxyl group-containing monomers and other polymerizable monomers, copolymers derived from hydroxyl group-containing monomers and carboxyl group-containing monomers, and copolymers derived from the monomers mentioned above and phosphoric acid group-containing monomers.

[0018]

In the present invention, it is preferable that the intermediate layer contains aluminum salts, magnesium salts and manganese salts.

[0019]

In the present invention, it is also preferable that the intermediate layer contains aluminum salts, magnesium salts, manganese salts, and zinc salts.

[0020]

In the present invention, further, the intermediate layer preferably contains phosphoric acid salts.

[0021]

In the present invention, further, the organic resin layer preferably contains silica.

[0022]

[Description of the Preferred Embodiment]

The steel sheet having surface-treated zinc-based plating according to the present invention will now be described in detail.

The term zinc-based plating in this invention generically means zinc-containing plating, and hence, this term includes electric plating with zinc alone, electric plating with zinc-nickel alloys, melt plating with zinc alone and melt plating with zinc-aluminum alloys (Zn-Al) without any other limitations.

[0023]

The steel sheet having surface-treated zinc-based plating of the present invention has formed an intermediate layer and an organic resin layer on the surface. The intermediate layer is interposed between the steel sheet having zinc-based plating and the resin layer and characterized in that it is resistant to corrosion and is conductive. Here, the term "conductive" denotes a surface resistance of $0.1 \text{ m}\Omega$ or below as determined by a 4-probe surface resistance meter, i.e., "Roresta AP" manufactured by Mitsubishi Chemical Co.

[0024]

The presence of the intermediate layer is evidenced in Fig. 1, which illustrates the component distributions in the steel sheet having surface-treated zinc-based plating of this invention when viewed sectionally in the direction of thickness. In Fig. 1, a sputtering time of 0 second refers to the outermost surface. The intermediate layer is composed mainly of metal salts and has a surface resistance of $0.1 \text{ m}\Omega$ or below and may contain a resin, but to an extent not exceeding $0.1 \text{ m}\Omega$. As shown in Fig. 1, Mn, Sr and P, in addition to Zn which constitutes the plating layer are

distributed in the intermediate layer. An element C inherent to an organic resin layer is also distributed, though in a limited intensity, in the intermediate layer. Furthermore, C is distributed between the intermediate layer and the outermost surface, which C corresponds to the resin layer.

This is based on the measurement made with RF-GDS 3860 manufactured by Rigaku Co. (under a set of conditions of anode diameter: 4 mmΦ, 20 W and flow rate of Ar gas: 300 cc/min). From the chart thus obtained, the thickness of the intermediate layer can be determined in accordance with the sputtering speed expressed in iron.

[0025]

The intermediate layer is disposed in the form of a thin layer on the surface of a zinc-based-plated layer by bringing a surface-treating agent into contact with the plated layer surface by using coating, dipping or spraying. The surface-treating agent contains a conductive metal salt, and the conductive metal salt reacts with the metal existing in the plated layer and hence forms a strong bond. This is presumably due to the fact that in advance of the organic resin component contained in the surface-treating agent, the dissociated ions of the conductive metal salt could develop ionic bonding to the ions present in the plated layer, thus providing a firmly bonded state.

[0026]

The coating thickness of the intermediate layer varies

depending on the contacting conditions or the kinds of metal salts used, but is in the range of 50 to 500 nm, 100 to 200 nm. When the thickness is set to be not more than 50 nm, the intermediate layer cannot be bonded sufficiently to the zinc-plated layer and resistant to corrosion deteriorates. However, in the case where the thickness is in excess of 500 nm, the total content of a metal salt in the intermediate is greater and it is not preferable that the intermediate layer often suffers from ply separation during bending work or the like, resulting in poor bondability.

[0027]

Fig. 2 is an electron photomicrograph (400-fold magnification), taken by a scanning electron microscope (SEM), which shows an outermost surface of the steel sheet having surface-treated zinc-based plating of the present invention. From the photomicrograph, it can be ascertained that there exists a region in which an intermediate layer only is formed with plating crystalline structure of zinc-based plating layer. The part where the plating crystalline structure of zinc-based plating layer is observed is not covered with an organic resin layer. In this invention, the region devoid of the resin layer is considered important. The photomicrograph of Fig. 2 illustrates one of ten random shots taken within the visual field of a photograph with a range of about $220 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$. The coverage of an organic resin layer is counted from the area-to-area ratio of covered region to uncovered region in the above photomicrograph.

[0028]

Examples of conductive metal salts include inorganic acid salts such as of phosphoric acid, nitric acid, carbonic acid and sulfuric acid, and organic acid salts such as of acetic acid, each such acid salt containing at least one metal selected from the group consisting of Cu, Co, Fe, Mn, Sn, V, Mg, Ba, Al, Ca, Sr, Zr, Nb, Y and Zn. Hydroxides of these of metals, which are categorized as salts for convenience sake, are preferable. Preferred among these metals is at least one metal selected from the group consisting of aluminum (Al), manganese (Mn) and magnesium (Mg), which metal is converted into a phosphate, a nitrate, a carbonate, a sulfate or an acetate, or a hydroxide. It is particularly preferable that the three metals, aluminum (Al), manganese (Mn) and magnesium (Mg), in the form of inorganic acid salts, are used in combination. More preferably, an inorganic acid salt of zinc is further combined.

[0029]

The organic resin layer according to the present invention is an outermost surface layer that covers the intermediate layer.

This resin layer is formed on the intermediate layer formed on a zinc-based-plated layer by bringing a surface-treating agent into contact with the plated layer surface with the use of coating, dipping or spraying. Alternatively, the intermediate layer and the organic resin layer may be formed by contacting a surface-treating agent containing conductive salts and organic resin to the zinc-plated layer.

The total content of a metal salt in the surface-treating

agent is preferably in the range of 5 to 60% by weight relative to the solid content of such agent. When a plurality of metal salts is used, the content of each such salt in the surface-treating agent is set to be preferably in the range of 1 to 50% by weight. At less than 1% by weight of metal salts, the corrosion resistance deteriorates, where at greater than 60% by weight, the weldability tends to deteriorates.

[0030]

The coating thickness of the organic resin layer is preferably in the range of 0.1 to 2 μm , particularly preferably 0.3 to 0.5 μm . Though effective for further improving corrosion resistance, a thickness exceeding 2 μm causes deterioration of conductivity and is rather uneconomical. Conversely, a thickness of less than 0.1 μm tends to improve corrosion resistance a little.

[0031]

The organic resin layer should preferably be arranged such that the intermediate layer formed on the zinc-based plating layer is partly exposed from the outermost surface of such resin layer, but not covered entirely, i.e., a coverage of 100%. This arrangement permits conductivity and corrosion resistance to be far greater. Fig. 3 represents the relationship between the coverage of and the conductivity of the organic resin layer. Fig. 4 represents the relationship between the coverage of and the corrosion resistance of the organic resin layer. The coverage is preferably in the range of 10 to 80%, particularly preferably 25 to

70%.

[0032]

The organic resin layer preferably contains a polymer or a copolymer, which will be described later. Examples are illustrated by polymers derived from carboxyl group-containing monomers such as hydroxyl group-containing monomers, and copolymers derived from carboxyl group-containing monomers and other polymerizable monomers, such as copolymers of hydroxyl group-containing monomers and phosphoric acid group-containing monomers.

[0033]

No particular restriction is imposed on the compositions of the copolymer components. However, in the case of a copolymer of a hydroxyl group-containing monomer and a carboxyl group-containing monomer, the content of the hydroxyl group-containing monomer is preferably in the range of 0.5 to 95.5% by weight, and the content of the carboxyl group-containing monomer is preferably in the range of 0.5 to 95.5% by weight. In the case of a copolymer further including a phosphoric acid group-containing monomer, the content of the hydroxyl group-containing monomer is preferably in the range of 0.5 to 95.4% by weight, the content of the carboxyl group-containing monomer is preferably in the range of 0.5 to 95.4% by weight, and the content of the phosphoric acid group-containing monomer is preferably in the range of 0.1 to 5% by weight.

[0034]

When the content of the hydroxyl group-containing monomer is less than 0.5% by weight, a functional group is in short supply which contributes to ability of the organic resin layer and the underlying layer to bond to each other, thus corrosion resistance can be reduced. On the other hand, more than 95.5% by weight in such monomer content makes the surface-treating agent unstable, this is not preferable. When the content of the carboxyl group-containing monomer is less than 0.5% by weight, the organic resin layer tends to suffer density shortage in structure and hence corrosion resistance deteriorates. Conversely, more than 95.5% by weight in such monomer content decreases the amount of a functional group that can more effectively act on carboxyl group-to-carboxyl group association, this is also not favorable.

[0035]

When the content of the phosphoric acid group-containing monomer is more than 5% by weight, the surface-treating agent becomes unstable. When the content of the phosphoric acid group-containing monomer is less than 0.1% by weight, the density of the organic resin layer decreases and hence the corrosion resistance deteriorates.

The weight-average molecular weight of the copolymer is not particularly restricted, but ranges from ten thousand to about several tens of thousand.

[0036]

Hydroxyl group-containing monomers are reductive hydroxyl group-containing monomers, such as (meth)acrylic acid hydroxyesters, examples of which are hydroxyethyl (meth)acrylate, hydroxypropyl (meth)acrylate, 3-hydroxybutyl (meth)acrylate, 2,2-bis (hydroxymethyl)ethyl acrylate, 2,3-dihydroxypropyl (meth)acrylate and 3-chloro-2-hydroxypropyl (meth)acrylate, allyl alcohols, and hydroxyl group-containing acrylamides, examples of which are N-methylol acrylamide and N-butoxymethylol (meth)acrylamide. Of the listed monomers, 2-hydroxyethyl acrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate are preferable.

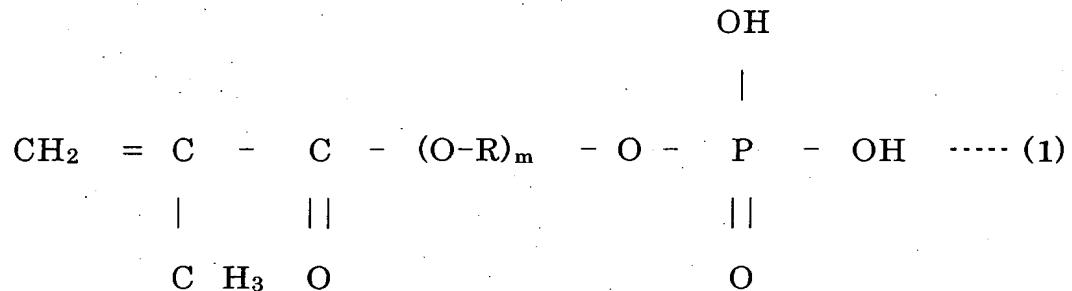
[0037]

Carboxyl group-containing monomers are ethylenically unsaturated carboxylic acids and their derivatives. Examples of the ethylenically unsaturated carboxylic acids are monocarboxylic acids such as acrylic acid, methacrylic acid and crotonic acid, and dicarboxylic acids such as itaconic acid, maleic acid and fumaric acid. The derivatives of these carboxylic acids are typified by alkaline metal salts, ammonium salts and organic amine salts. Specifically, acrylic acid and methacrylic acid are preferred.

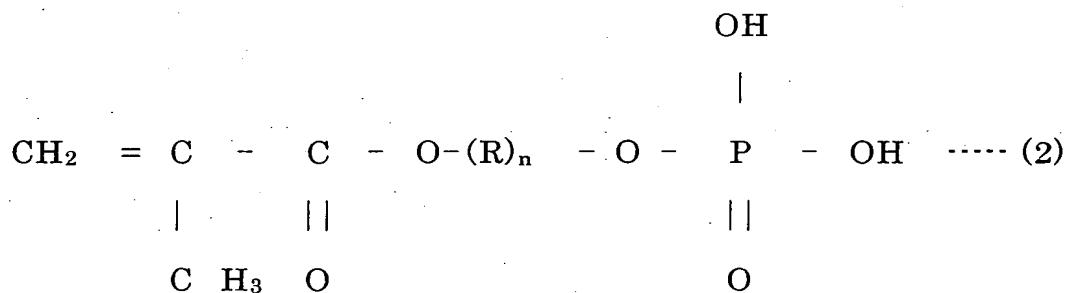
[0038]

The phosphoric acid group-containing monomer represents compounds which have additive polymerization groups such as a phosphoric acid group and an ethylenically unsaturated carboxylic acid group. Chemical combination formulas of those are shown as

following (1) and (2).



[0039]



In chemical combination formulas, "R" represents alkylene groups having straight or forking structure and having one or more than one of carbon atoms, while "m" is an integral number 0 or larger than 0 and "n" is an integral number 2 or larger than 2.

Specific examples are phosphorous acid esters of 2 methacrylic acid hydroxyesters and phosphorous acid esters of methacrylic acid penta-esters (propylene-oxide).

[0040]

Both a water-soluble copolymer derivable from a hydroxyl group-containing monomer and a carboxyl group-containing monomer, and a copolymer derivable from a hydroxyl group-containing monomer, a carboxyl group-containing monomer and a phosphoric acid group may be copolymerized with a third

polymerizable monomer so long as the characteristics of the organic resin layer can be maintained as desired by the present invention. Suitable third monomers are chosen, for example, from methacrylic acid esters such as styrene, butyl methacrylate and methyl methacrylate.

[0041]

As copolymers to be contained in the organic resin layer, specific examples include acrylic acid polymers, maleic acid polymers, itaconic acid polymers, acrylic acid-maleic acid copolymers, acrylic acid-itaconic acid copolymers, methacrylic acid-maleic acid copolymers, 2 acrylig acid hydroxyethyle / acrylic acid / acrylic acid butyl / phosphorous acid esters of 2 methacrylic acid hydroxy esters / styrenes shown as formula (1), and 2 acrylig acid hydroxyethyle / acrylic acid / acrylic acid butyl / phosphorous acid esters / styrenes of methacrylic acid penta-esters (propylene-oxide) shown as formula (2).

[0042]

In the present invention, it is desired that the surface-treating agent further comprise at least one acid selected from the group consisting of phosphoric acid, hydrofluoric acid and hydrogen peroxide, thereby further improving bonding between the intermediate layer and the zinc-based plating layer, preventing separation, and enhancing corrosion resistance. Such an acid is effective for etching the surface of the zinc-based plating layer and forming a strong bond to the intermediate layer. The amount of

the acid to be added may be set to be similar to that used in a surface-treating agent or a coating composition for a known surface-treated steel sheet having zinc-based plating. This is sufficient for the present invention to achieve various effects as desired.

[0043]

As for phosphoric acids, any compound can be used if it can be converted into phosphoric acid in the surface-treating agent. For example, phosphoric acid-based compounds such as polyphosphoric acid, hypophosphoric acid, tripolyphosphoric acid, hexametaphosphoric acid, primary phosphoric acid, secondary phosphoric acid, tertiary phosphoric acid, polymetaphosphoric acid and biposphoric acid are shown in addition to phosphoric acid.

[0044]

In the present invention, it is desired that the surface-treating agent further comprise at least one coupling agent selected from the group consisting of a silane coupling agent, a titanium coupling agent and a zirconium coupling agent, thereby enhancing the bondability between the intermediate layer, the resin layer and the plated layer.

[0045]

The silane coupling agent is chosen for example from γ -aminopropyltriethoxysilane, γ -aminopropyltrimethoxysilane, N- β -aminoethyl- γ -aminopropyltrimethoxysilane, N- β -aminoethyl- γ -aminopropylmethyldimethoxysilane,

γ -glycidoxypolytrimethoxysilane,
 γ -glycidoxypolytriethoxysilane,
 γ -glycidoxypolypropylmethyldimethoxysilane,
 β -3,4-epoxycyclohexylethyltrimethoxysilane,
 γ -mercaptopropyltrimethoxysilane,
 γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane,
 γ -methacryloxypropylmethyldimethoxysilane,
 γ -methacryloxypropyltris(2-methoxyethoxy)silane,
vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane,
vinyltris(2-methoxyethoxy)silane, vinyltriacetoxysilane,
N-[2-(vinylbenzylamino)ethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilane and
 γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane.

[0046]

The titanium coupling agent is chosen for example from diisopropoxy bis(acetylacetone)titanium, dihydroxy bis(lactato)titanium, diisopropoxy bis(2,4-pentadionate) titanium and isopropyl tri(dioctyl phosphate)titanate.

[0047]

The zirconium coupling agent is chosen for example from acetylacetone zirconium butyrate, zirconium lactate and zirconium acetate.

The amount of each of the above coupling agents to be added may be set to be similar to the amount used in a surface-treating agent or a coating composition for a known surface-treated steel sheet having zinc-based plating. This is sufficient for the present invention to achieve various effects as desired.

[0048]

Preferably, the surface-treating agent further comprises a metal oxide in producing the steel sheet having surface-treated zinc-based plating according to the present invention. This tends to increase the ability of the steel sheet of the invention to bond more firmly to the topcoating usually applied thereto on the part of the user and also to make the intermediate and resin layers denser in structure. As the metal oxide, there is illustrated at least one selected from the group consisting of silica (SiO_2), MgO , ZrO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 , Sb_2O_3 , Fe_2O_3 and Fe_3O_4 . Silica is particularly preferred, examples of which are chosen from colloidal silica and gas phase silica. The particle diameter of silica is not restricted, but finer particles are preferable because they mix better with surface-treating components. More preferably, silica may be used together with a silane coupling agent so that synergistic effects can be attained.

The amount of the metal oxide to be added may likewise be set to be similar to that used in a surface-treating agent or a coating composition for a known steel sheet having zinc-based plating. Desirable effects are sufficiently obtainable.

[0049]

In the present invention, the surface-treating agent may also be mixed with waxes and various additives used for conventional surface-treating agents, whereby other sorts of performance are imparted to the resulting steel sheet.

[0050]

In order to produce the steel sheet having surface-treated zinc-based plating of the present invention, a process can be generally employed in which a surface-treating agent is coated to (brought into contact with) the surface of a steel sheet having zinc-based plating, followed by pressing with wringer rolls and drying to form each constituent layer which is then hardened. The surface-treating agent is prepared by dissolving or dispersing the above-specified intermediate layer-forming components and/or the above-specified organic resin layer-forming components in an organic solvent, an inorganic solvent or an aqueous medium. Coating the surface-treating agent on the steel sheet may be performed by roll coating, spray coating, brush coating, dipping coating or curtain flow coating. The coating or covering amount should be set within the total thickness of the intermediate and resin layers specified above, but the overall coating thickness is preferably in the range of 0.5 to 2.5 μm .

[0051]

[Examples]

The present invention is explained hereinbelow in detail with reference to examples.

[Inventive Examples 1 to 26 and 31 to 57 and Comparative Examples 1 and 2]

Surface-treating agents were prepared by formulating in water organic resins A to K, additives L to R, metal salts

(phosphates, acetates, nitrates, sulfates, carbonates and the like of Al, Mg, Mn, Co and Zn), silica A to C, silane coupling agents A to C and other components, the details of which were indicated below, in accordance with the ratios tabulated in Table 1 to Table 3. The surface-treating agents A to R having water as solvent were applied by roll coating on to steel sheets having zinc-based plating A to F, the details of which were indicated below. Each such steel sheet was then heated so that there was a temperature rise of 150°C in 20 seconds, thereby forming a layer with a coating thickness of 0.5 to 2.1 µm amounting to the total thickness of an intermediate layer and an organic resin layer. A specimen was obtained from that layer. The composition of each surface-treating agent represented in the order of organic resin/metal salt/ silica/ silane coupling agent/ balance component by weight ratios was 28/ 28/ 4/ 1/ 45. The composition of each surface-treating agent of comparative examples 1 and 2 represented in order of organic resin/ silica/ silane coupling agent by weight ratios was 70/ 20/ 10. When two or more metal salts were used, the content of each metal salt was made equivalent.

[0052]

[Inventive Examples 27 to 30 and 58 to 61]

In the same manner as used in inventive examples 1 to 26 and 31 to 57, an intermediate layer and an organic resin layer were disposed on steel sheets having zinc-based plating A to F, and this was followed by roll coating of a surface-treating agent containing

each of organic resins H to K and water or an organic solvent. Subsequently, the steel sheet was heated so that there was a temperature rise of 150°C in 20 seconds, thereby forming a layer provided with an upper organic resin layer having a coating thickness of 0.5 µm. A specimen was obtained from that layer. In addition, The composition of each surface-treating agent represented in the order of organic resin/ metal salt/ silica/ silane coupling agent/ balance component by weight ratios was also 28/ 28/ 4/ 1/ 45.

[0053]

Steel sheets having zinc-based plating A to F

Sheet A: zinc-electroplated steel sheet (sheet thickness: 1.0 mm, Zn: 20 g/m²)

Sheet B: zinc-nickel-electroplated steel sheet (sheet thickness: 1.0 mm, Zn-Ni: 20 g/m², Ni: 12% by weight)

Sheet C: hot-dipped galvanized steel sheet (sheet thickness: 1.0 mm, Zn: 60 g/m²)

Sheet D: galvannealed steel sheet (sheet thickness: 1.0 mm, Zn: 60 g/m², Fe: 10% by weight)

Sheet E: zinc-5% aluminum steel sheet ("Galfan", sheet thickness: 1.0 mm, 60 g/m², Al: 5% by weight)

Sheet F: zinc-55% aluminum steel sheet ("Galvalume", sheet thickness: 1.0 mm, 60 g/m², Al: 55% by weight)

[0054]

Organic resins A to K

The numerical values in resin A to K denote the weight

rations of polymerization units in copolymers.

Resin A: AA/maleic acid = 90/10 (molecular weight: 20,000)

Resin B: AA/itaconic acid = 70/30 (molecular weight:
15,000)

Resin C: AA/maleic acid = 80/20 (molecular weight: 26,000)

Resin D: methacrylic acid/itaconic acid = 60/40 (molecular
weight: 25,000)

Resin E: styrene/BMA/AA/2HEA/P₁ = 40/10/25/20/2
(molecular weight: 30,000)

Resin F: styrene/BMA/AA/2HEA/P₂ = 25/25/25/20/2
(molecular weight: 30,000)

Resin G: styrene/BMA/AA/2HEA/P₁/P₂ = 25/25/20/20/ 2/2
(molecular weight: 30,000)

Resin H: ethylene/AA = 95/5 (molecular weight: 15,000)

Resin I: polyvinyl butyral silicate (molecular weight:
15,000)

Resin J: epoxy-modified urethane resin (molecular weight:
25,000)

Resin K: urethane resin (emulsion)

[0055]

Additive L: thiourea

Additive M: 1,3-diethyl-2-thiourea

Additive N: 2,2'-ditolyl thiourea

Additive O: 1,3-diphenyl-2-thiourea

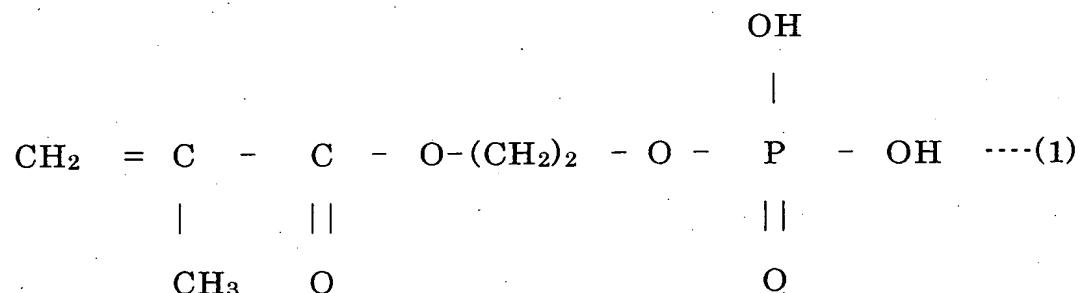
Additive P: thioacetamide

Additive Q: thioacetaldehyde

Additive R: thiobenzoic acid

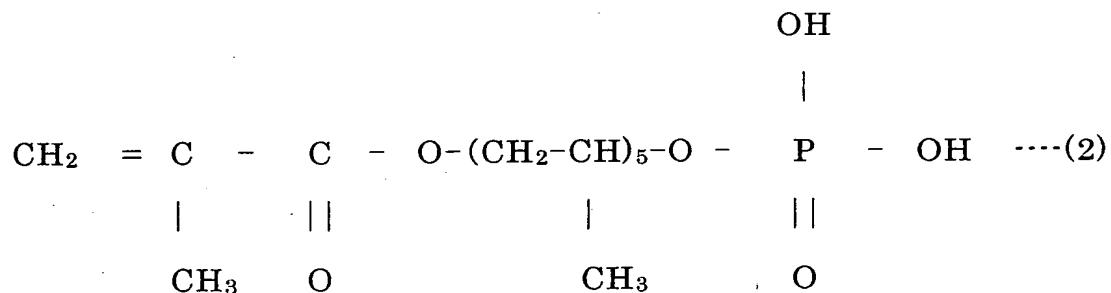
[0056]

In the above organic resins, BMA denotes butyl methacrylate, AA acrylic acid, 2HEA 2-hydroxyethyl acrylate, BA butyl acrylate, MMA methyl methacrylate and 2HBA 2-hydroxybutyl acrylate. Composition P1 denotes a chemical combination formula shown as following (1).



[0057]

Composition P2 denotes a chemical combination formula shown as following (2).



[0058]

Silica

Silica A: colloidal silica ("Snowtex O" manufactured by Nissan Chemical Co.)

Silica B: colloidal silica ("Snowtex OL" manufactured by

Nissan Chemical Co.)

Silica C: gas phase silica ("Aerosil 130" manufactured by Nippon Aerosil Co.)

[0059]

Silane coupling agents

Silane A: γ -glycydoxypropyl trimethoxy silane ("KBM 403" manufactured by ShinEtsu Chemical Co.)

Silane B: "KBM 402" (manufactured by ShinEtsu Chemical Co.)

Silane C: "KBM 603" (manufactured by ShinEtsu Chemical Co.)

[0060]

Metal salts

P: phosphate

A: acetate

N: nitrate

S: sulfate

C: carbonate

[0061]

The following characteristics of each specimen were evaluated (corrosion resistance on flat surface, bondability to topcoating, fingerprinting and conductivity) by the following methods. The presence of each of the intermediate layer and the organic resin layer was determined by GDS and then judged from the profile of the elementary analysis.

<Corrosion resistance on a planar surface>

The specimen was sheared to a 70 mm × 150 mm size, the edges are sealed, and then the specimen was subjected to a salt spray test (Japanese Industrial Standards (JIS) Z-2371).

Measurement was made of the time required for white rust to appear on 5% the area of one surface of the specimen. For the evaluation, the following criteria were adopted with the results tabulated in Table 4 and Table 5.

☆: 144 hours or more

◎: 120 hours or more, but less than 144 hours

○: 96 hours or more, but less than 120 hours

△: 72 hours or more, but less than 96 hours

×: less than 72 hours

[0062]

<Coat adhesiveness>

As stipulated by JIS K-5400, a melamine-alkyd resin ("Orgaselect 120 White" manufactured by Nippon Paint Co.) was bar-coated on the specimen to a coating thickness of 20 µm, followed by baking at 135°C for 15 minutes and subsequent hardening. Thereafter, gridiron pattern cuts with 1 mm pitches were made which penetrated through the layer on the specimen and reached the substrate steel, and adhesive tape was put on the gridiron pattern cuts. Upon peeling from the specimen, the tape was visually inspected to determine the tape surface to which the layer had attached. For the evaluation, the following criteria were adopted with the results tabulated in Table 4 and Table 5.

◎: area of layer release - 0%

- : area of layer release - exceeding 0%, but 5% or less
- △: area of layer release - exceeding 5%, but 15% or less
- ×: area of layer release - exceeding 15%, but 35% or less
- ××: area of layer release - exceeding 35%

[0063]

<Fingerprinting>

The variance of color tones (L value, a value and b value) on the specimen was measured, before and after being coated with vaseline, by use of a spectral differential colorimeter ("SQ 2000" manufactured by Nippon Denshoku Co.). Evaluation was made according to formula (1) below with the results tabulated in tabulated in Table 4 and Table 5.

◎: ΔE - 1 or less

○: ΔE - more than 1, but 2 or less

△: ΔE - more than 2, but 3 or less

×: ΔE - more than 3

[0064]

[Formula 1]

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

[0065]

<Conductivity>

The specimen was sheared to a 300 mm × 200 mm size. The average surface resistance value was evaluated, after the following ten position coordinates had been corrected, by use of a 4-terminal 4-probe surface resistance meter ("Rorestap AP" manufactured by Mitsubishi Chemical Co.). The results are tabulated in Table 4

and Table 5.

(50, 30) (50, 90) (60, 150) (50, 210) (50, 270) (150, 30) (150, 90) (150, 150) (150, 210) and (150, 270)

◎: less than 0.1 mΩ

○: 0.1 mΩ or more, but less than 0.5 mΩ

△: 0.5 mΩ or more, but less than 1.0 mΩ

×: more than 1.0 mΩ

[0066]

<Spot weldability>

The specimen (Sheet thickness $t=0.08$ mm) was welded on the following conditions. After appropriate shunt current was determined, an endurance of spot welding was carried out. The number of welding spots at more than which diameter of weld nugget is larger than $5t^{1/2}$ denotes the limit of spot welding. The results are tabulated in Table 4 and Table 5.

Welding conditions

Spot welding electrode: CF type electrode tip diameter 5 mm

Welding force: 190 kgf

Welding time: squeezing time 5 cycles, welding time 8 cycles and cooling time 30 cycles (50 Hz area)

Evaluation criteria

○: more than 1000 welding spots

△: 500 or more, but less than 1000 welding spots

×: less than 500 welding spots

[0067]

[Table 1]

Table 1-1

| | No. | Metal Sheet | Intermediate Layer | |
|-------------------|-----|-------------|--------------------|-------------------|
| | | | Metal | Coating Thickness |
| Inventive Example | 1 | A | Co | 150 nm |
| | 2 | B | Al | 150 nm |
| | 3 | C | Al | 150 nm |
| | 4 | D | Mg | 150 nm |
| | 5 | E | Mn | 150 nm |
| | 6 | F | Zn | 150 nm |
| | 7 | A | Fe | 150 nm |
| | 8 | A | Sn | 150 nm |
| | 9 | A | Mg | 150 nm |
| | 10 | A | V | 150 nm |
| | 11 | A | Ba | 150 nm |
| | 12 | A | Zn, Mn | 150 nm |
| | 13 | A | Al, Mg | 150 nm |
| | 14 | A | Mn, Co | 150 nm |
| | 15 | A | Ba, Al | 150 nm |
| | 16 | A | Mg, Co | 150 nm |
| | 17 | A | Mn | 150 nm |
| | 18 | A | Co | 150 nm |
| | 19 | A | Al, Mg, Mn, Zn | 150 nm |
| | 20 | A | Al, Mg, Mn, Zn | 150 nm |
| | 21 | A | Al, Mg, Mn | 150 nm |
| | 22 | A | Al, Mg, Mn | 150 nm |

Table 1-2

| No. | Organic resin layer | | | | | | Composition *4 | |
|-----|---------------------|----------------|--------|-------|-------------|------|----------------|-----------|
| | Resin | Metal | Silica | SCA*1 | CT*2 | CO*3 | R *5 | MS *6 |
| 1 | B | Co | A | A | 0.4 μ m | 50 | 28/22/4/1/45 | Acetate |
| 2 | B | Al | A | A | 0.4 μ m | 50 | 28/22/4/1/45 | Acetate |
| 3 | B | Al | A | A | 0.4 μ m | 50 | 28/22/4/1/45 | Acetate |
| 4 | B | Mg | A | A | 0.4 μ m | 50 | 28/22/4/1/45 | Acetate |
| 5 | B | Mn | A | A | 0.4 μ m | 50 | 28/22/4/1/45 | Acetate |
| 6 | B | Zn | A | A | 0.4 μ m | 50 | 28/22/4/1/45 | Acetate |
| 7 | B | Fe | A | A | 0.4 μ m | 50 | 30/20/5/2/43 | Sulfate |
| 8 | B | Sn | A | A | 0.4 μ m | 50 | 30/20/5/2/43 | Sulfate |
| 9 | B | Mg | A | A | 0.4 μ m | 50 | 30/20/5/2/43 | Sulfate |
| 10 | B | V | A | A | 0.4 μ m | 50 | 30/20/5/2/43 | Sulfate |
| 11 | B | Ba | A | A | 0.4 μ m | 50 | 30/20/5/2/43 | Sulfate |
| 12 | B | Zn, Mn | A | A | 0.4 μ m | 50 | 25/25/9/1/40 | Phosphate |
| 13 | B | Al, Mg | A | A | 0.4 μ m | 50 | 25/25/9/1/40 | Phosphate |
| 14 | B | Mn, Co | A | A | 0.4 μ m | 50 | 25/25/9/1/40 | Phosphate |
| 15 | B | Ba, Al | A | A | 0.4 μ m | 50 | 25/25/9/1/40 | Phosphate |
| 16 | B | Mg, Co | A | A | 0.4 μ m | 50 | 25/25/9/1/40 | Phosphate |
| 17 | B | Mn | A | A | 0.4 μ m | 50 | 20/30/5/3/42 | Carbonate |
| 18 | B | Co | A | A | 0.4 μ m | 50 | 20/30/5/3/42 | Carbonate |
| 19 | B | Al, Mg, Mn, Zn | A | A | 0.4 μ m | 50 | 22/28/3/1/46 | Phosphate |
| 20 | B | Al, Mg, Mn, Zn | A | A | 0.4 μ m | 50 | 22/28/3/1/46 | Phosphate |
| 21 | A | Al, Mg, Mn | A | A | 0.4 μ m | 50 | 22/28/3/1/46 | Phosphate |
| 22 | C | Al, Mg, Mn | A | A | 0.4 μ m | 50 | 22/28/3/1/46 | Phosphate |

Notes SCA *1: Silane coupling agent CT :2: Coating thickness

CO *3: Coverage (%)

Composition *4: Composition of surface treating agent

R *5: Resin/Metal salt/Silica/Silane coupling agent/balance (%)

MS *6: Kind of metal salt

[0068]

[Table 2]

Table 2-1

| | No. | Metal Sheet | Intermediate Layer | |
|-------------------|-------|-------------|--------------------|-------------------|
| | | | Metal | Coating Thickness |
| Inventive Example | 23 | A | Al, Zn, Sn | 150 nm |
| | 24 | A | Al, Zn, Sn | 150 nm |
| | 25 | A | Al, Zn, Sn | 150 nm |
| | 26 | A | Al, Zn, Sn | 150 nm |
| | 27 *1 | A | Al, Zn, Sn | 200 nm |
| | 28 *2 | A | Al, Zn, Sn | 200 nm |
| | 29 *3 | A | Al, Zn, Sn | 200 nm |
| | 30 *4 | A | Al, Zn, Sn | 200 nm |
| | 31 | A | Al, Zn, Sn | 200 nm |
| | 32 | A | Al, Zn, Sn | 200 nm |
| | 33 | A | Al, Zn, Sn | 200 nm |
| | 34 | A | Al, Zn, Sn | 200 nm |
| | 35 | A | Al, Zn, Sn | 200 nm |
| | 36 | A | Al, Zn, Sn | 200 nm |
| | 37 | A | Al, Zn, Sn | 200 nm |
| | 38 | A | Al, Zn, Sn | 200 nm |
| | 39 | A | Al, Zn, Sn | 200 nm |
| | 40 | A | Al, Zn, Sn | 200 nm |
| | 41 | A | Al, Zn, Sn | 200 nm |
| | 42 | A | Al, Zn, Sn | 200 nm |
| | 43 | A | Al, Zn, Sn | 200 nm |
| | 44 | A | Al, Zn, Sn | 200 nm |

Notes *1: upper organic layer: Resin H Coating thickness 0.5 μ m *2: upper organic layer:Resin I Coating thickness 0.5 μ m *3: upper organic layer: Resin J Coating thickness 0.5 μ m*4: upper organic layer: Resin K Coating thickness 0.5 μ m

Table 2-2

| No. | Organic resin layer | | | | | | Composition *4 | |
|-----|---------------------|------------|--------|-------|-------------|------|----------------|-----------|
| | Resin | Metal | Silica | SCA*1 | CT*2 | CO*3 | R *5 | MS *6 |
| 23 | D | Al, Zn, Sn | A | A | 0.4 μ m | 50 | 28/22/4/1/45 | Phosphate |
| 24 | E | Al, Zn, Sn | A | A | 0.4 μ m | 50 | 28/22/4/1/45 | Phosphate |
| 25 | F | Al, Zn, Sn | A | A | 0.4 μ m | 50 | 28/22/4/1/45 | Phosphate |
| 26 | G | Al, Zn, Sn | A | A | 0.4 μ m | 50 | 28/22/4/1/45 | Phosphate |
| 27 | B | Al, Zn, Sn | A | - | 1.0 μ m | 50 | 30/20/3/-/45 | Carbonate |
| 28 | B | Al, Zn, Sn | A | - | 1.0 μ m | 50 | 30/20/3/-/45 | Carbonate |
| 29 | B | Al, Zn, Sn | A | - | 1.0 μ m | 50 | 30/20/3/-/45 | Carbonate |
| 30 | B | Al, Zn, Sn | A | - | 1.0 μ m | 50 | 30/20/3/-/45 | Carbonate |
| 31 | A | Al, Zn, Sn | A | - | 1.0 μ m | 50 | 30/20/3/-/45 | Carbonate |
| 32 | B | Al, Zn, Sn | A | - | 1.0 μ m | 50 | 30/20/3/-/45 | Carbonate |
| 33 | C | Al, Zn, Sn | A | - | 1.0 μ m | 50 | 30/20/3/-/45 | Carbonate |
| 34 | D | Al, Zn, Sn | A | - | 1.0 μ m | 50 | 30/20/3/-/45 | Carbonate |
| 35 | E | Al, Zn, Sn | A | - | 1.5 μ m | 50 | 30/20/3/-/45 | Acetate |
| 36 | F | Al, Zn, Sn | A | - | 1.5 μ m | 50 | 30/20/3/-/45 | Acetate |
| 37 | G | Al, Zn, Sn | A | - | 1.5 μ m | 50 | 30/20/3/-/45 | Acetate |
| 38 | A | Al, Zn, Sn | A | - | 1.5 μ m | 10 | 30/20/3/-/45 | Acetate |
| 39 | A | Al, Zn, Sn | A | - | 1.5 μ m | 30 | 30/20/3/-/45 | Acetate |
| 40 | A | Al, Zn, Sn | A | - | 1.5 μ m | 70 | 30/20/3/-/45 | Acetate |
| 41 | A | Al, Zn, Sn | A | - | 1.5 μ m | 80 | 30/20/3/-/45 | Acetate |
| 42 | A | Al, Zn, Sn | A | - | 1.5 μ m | 5 | 30/20/3/-/45 | Acetate |
| 43 | A | Al, Zn, Sn | A | - | 1.5 μ m | 90 | 30/20/3/-/45 | Acetate |
| 44 | A | Al, Zn, Sn | A | - | 1.5 μ m | 100 | 30/20/3/-/45 | Acetate |

Notes SCA *1: Silane coupling agent CT :2: Coating thickness

CO *3: Coverage (%)

Composition *4: Composition of surface treating agent

R *5: Resin/Metal salt/Silica/Silane coupling agent/balance (%)

MS *6: Kind of metal salt

[0069]

[Table 3]

Table 3-1

| | No. | Metal Sheet | Intermediate Layer | | |
|-------------------|-------|-------------|--------------------|------------|-------------------|
| | | | Additive | Metal | Coating Thickness |
| Inventive Example | 45 | A | - | Mn, Sn, Mg | 200 nm |
| | 46 | A | - | Mn, Sn, Mg | 200 nm |
| | 47 | A | - | Mn, Sn, Mg | 200 nm |
| | 48 | A | - | Mn, Sn, Mg | 200 nm |
| | 49 | A | - | Mn, Sn, Mg | 200 nm |
| | 50 | A | - | Mn, Sn, Mg | 200 nm |
| | 51 | A | - | Mn, Sn, Mg | 300 nm |
| | 52 | A | - | Mn, Sn, Mg | 300 nm |
| | 53 | A | - | Mn, Sn, Mg | 300 nm |
| | 54 | A | - | Mn, Sn, Mg | 300 nm |
| | 55 | A | - | Mn, Sn, Mg | 300 nm |
| | 56 | A | - | Mn, Sn, Mg | 300 nm |
| | 57 | A | - | Mn, Sn, Mg | 300 nm |
| | 58 *5 | A | - | Mn, Sn, Mg | 150 nm |
| Comp. Example | 59 *6 | A | - | Mn, Sn, Mg | 150 nm |
| | 60 *7 | A | - | Mn, Sn, Mg | 150 nm |
| | 61 *8 | A | - | Mn, Sn, Mg | 150 nm |
| | 62 | A | L | Mn, Sn, Mg | 100 nm |
| | 63 | A | M | Mn, Sn, Mg | 100 nm |
| | 64 | A | N | Mn, Sn, Mg | 100 nm |
| | 65 | A | O | Mn, Sn, Mg | 100 nm |
| | 66 | A | P | Mn, Sn, Mg | 100 nm |
| | 67 | A | Q | Mn, Sn, Mg | 100 nm |
| | 68 | A | R | Mn, Sn, Mg | 100 nm |
| | 1 | - | - | - | 150 nm |
| | 2 | - | - | - | 150 nm |

Table 3-2

| No. | Organic resin layer | | | | | | Composition *4 | |
|-----|---------------------|------------|--------|-------|-------------|------|----------------|-----------|
| | Resin | Metal | Silica | SCA*1 | CT*2 | CO*3 | R *5 | MS *6 |
| 45 | A | Mn, Sn, Mg | - | A | 0.3 μ m | 50 | 22/28/0/2/48 | Phosphate |
| 46 | A | Mn, Sn, Mg | B | A | 0.3 μ m | 50 | 28/22/5/1/44 | Phosphate |
| 47 | A | Mn, Sn, Mg | C | A | 0.3 μ m | 50 | 28/22/5/1/44 | Phosphate |
| 48 | A | Mn, Sn, Mg | A | - | 0.3 μ m | 50 | 22/28/3/0/47 | Phosphate |
| 49 | A | Mn, Sn, Mg | A | B | 0.3 μ m | 50 | 30/20/5/1/44 | Phosphate |
| 50 | A | Mn, Sn, Mg | A | C | 0.3 μ m | 50 | 30/20/5/1/44 | Phosphate |
| 51 | A | Mn, Sn, Mg | - | - | 0.4 μ m | 50 | 40/35/0/0/25 | Carbonate |
| 52 | B | Mn, Sn, Mg | - | - | 0.4 μ m | 50 | 40/35/0/0/25 | Carbonate |
| 53 | C | Mn, Sn, Mg | - | - | 0.4 μ m | 50 | 40/35/0/0/25 | Carbonate |
| 54 | D | Mn, Sn, Mg | - | - | 0.4 μ m | 50 | 40/35/0/0/25 | Carbonate |
| 55 | E | Mn, Sn, Mg | - | - | 0.4 μ m | 50 | 40/35/0/0/25 | Carbonate |
| 56 | F | Mn, Sn, Mg | - | - | 0.4 μ m | 50 | 40/35/0/0/25 | Carbonate |
| 57 | G | Mn, Sn, Mg | - | - | 0.4 μ m | 50 | 40/35/0/0/25 | Carbonate |
| 58 | B | Mn, Sn, Mg | - | - | 0.5 μ m | 50 | 40/35/0/0/25 | Carbonate |
| 59 | B | Mn, Sn, Mg | - | - | 0.5 μ m | 50 | 40/35/0/0/25 | Carbonate |
| 60 | B | Mn, Sn, Mg | - | - | 0.5 μ m | 90 | 40/35/0/0/25 | Carbonate |
| 61 | B | Mn, Sn, Mg | - | - | 0.5 μ m | 90 | 40/35/0/0/25 | Carbonate |
| 62 | A | Mn, Sn, Mg | A | - | 2 μ m | 90 | 28/22/3/0/47 | Carbonate |
| 63 | A | Mn, Sn, Mg | A | - | 2 μ m | 90 | 28/22/3/0/47 | Carbonate |
| 64 | A | Mn, Sn, Mg | A | - | 2 μ m | 90 | 28/22/3/0/47 | Carbonate |
| 65 | A | Mn, Sn, Mg | A | - | 2 μ m | 90 | 28/22/3/0/47 | Carbonate |
| 66 | A | Mn, Sn, Mg | A | - | 2 μ m | 90 | 28/22/3/0/47 | Carbonate |
| 67 | A | Mn, Sn, Mg | A | - | 2 μ m | 90 | 28/22/3/0/47 | Carbonate |
| 68 | A | Mn, Sn, Mg | A | A | 2 μ m | 90 | 30/20/3/1/46 | Carbonate |
| 1 | B | Mn, Sn, Mg | A | A | 0.5 μ m | 50 | 50/-/20/10/- | - |
| 2 | B | Mn, Sn, Mg | A | A | 2 μ m | 100 | 50/-/20/10/- | - |

Notes

*5: upper organic layer: Resin H Coating thickness $0.5 \mu m$

*6: upper organic layer: Resin I Coating thickness $0.5 \mu m$

*7: upper organic layer: Resin J Coating thickness $0.5 \mu m$

*8: upper organic layer: Resin K Coating thickness $0.5 \mu m$

SCA *1: Silane coupling agent

CT :2: Coating thickness

CO *3: Coverage (%)

Composition *4: Composition of surface treating agent

R *5: Resin/Metal salt/Silica/Silane coupling agent/balance (%)

MS *6: Kind of metal salt

[0070]

[Table 4]

Table 4-1

| | No. | ① *1 | ② *2 | ③ *3 | ④ *4 | ⑤ *5 |
|-------------------|-----|------|------|------|------|------|
| Inventive Example | 1 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| | 2 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| | 3 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| | 4 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| | 5 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| | 6 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| | 7 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| | 8 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 9 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 10 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 11 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 12 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 13 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 14 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 15 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 16 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 17 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 18 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 19 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 20 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 21 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 22 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 23 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 24 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 25 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 26 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 27 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |

Table 4-2

| | No. | ① *1 | ② *2 | ③ *3 | ④ *4 | ⑤ *5 |
|-------------------|-----|------|------|------|------|------|
| Inventive Example | 28 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| | 29 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| | 30 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| | 31 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| | 32 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| | 33 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| | 34 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |

Notes

- ① *1: Corrosion Resistance on Flat Surface
- ② *2: Bondability to Topcoating
- ③ *3: Fingerprinting
- ④ *4: Conductivity
- ⑤ *5: Spot Weldability

[0071]

[Table 5]

Table 5-1

| | No. | ① *1 | ② *2 | ③ *3 | ④ *4 | ⑤ *5 |
|-------------------|-----|------|------|------|------|------|
| Inventive Example | 35 | ☆ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| | 36 | ☆ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| | 37 | ☆ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| | 38 | ○ | ◎ | △ | ◎ | △ |
| | 39 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | △ |
| | 40 | ☆ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| | 41 | ☆ | ◎ | ◎ | ○ | △ |
| | 42 | ○ | ◎ | △ | ◎ | △ |
| | 43 | ☆ | ◎ | ◎ | △ | △ |
| | 44 | ☆ | ◎ | ◎ | △ | △ |
| | 45 | ☆ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 46 | ☆ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 47 | ☆ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 48 | ☆ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 49 | ☆ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 50 | ☆ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 51 | ☆ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 52 | ☆ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 53 | ☆ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 54 | ☆ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 55 | ☆ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 56 | ☆ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 57 | ☆ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 58 | ☆ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 59 | ☆ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 60 | ☆ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 61 | ☆ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |

Table 5-2

| | No. | ① *1 | ② *2 | ③ *3 | ④ *4 | ⑤ *5 |
|---------------------|-----|------|------|------|------|------|
| Inventive Example | 62 | ☆ | ◎ | ◎ | △ | △ |
| | 63 | ☆ | ◎ | ◎ | △ | △ |
| | 64 | ☆ | ◎ | ◎ | △ | △ |
| | 65 | ☆ | ◎ | ◎ | △ | △ |
| | 66 | ☆ | ◎ | ◎ | △ | △ |
| | 67 | ☆ | ◎ | ◎ | △ | △ |
| | 68 | ☆ | ◎ | ◎ | △ | △ |
| Comparative Example | 1 | × | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 2 | × | ◎ | ◎ | △ | ○ |

Notes

- ① *1: Corrosion Resistance on Flat Surface
- ② *2: Bondability to Topcoating
- ③ *3: Fingerprinting
- ④ *4: Conductivity
- ⑤ *5: Spot Weldability

[0072]

[Advantage of the Invention]

The steel sheet having surface-treated zinc-based plating according to the present invention is a chromium-free or so-called non-chromate steel sheet. Particularly because of its superiority both in conductivity and in corrosion resistance, this steel sheet can be used as a replacement for chromate-treated steel sheets commonly known in the fields of automobiles, domestic appliances and building materials. As it is free of chromium, the above steel sheet is widely useful for containers, tableware and indoor building

materials.

[Brief Description of the Drawing]

[Fig. 1] Fig. 1 is a graphic representation illustrating the GDS distributions of the layer components in the steel sheet having surface-treated zinc-based plating according to the present invention.

[Fig. 2] Fig. 2 is a SEM photomicrograph (400-fold magnification) showing one example of the steel sheet having surface-treated zinc-based plating of the invention after having been treated by platinum-palladium deposition.

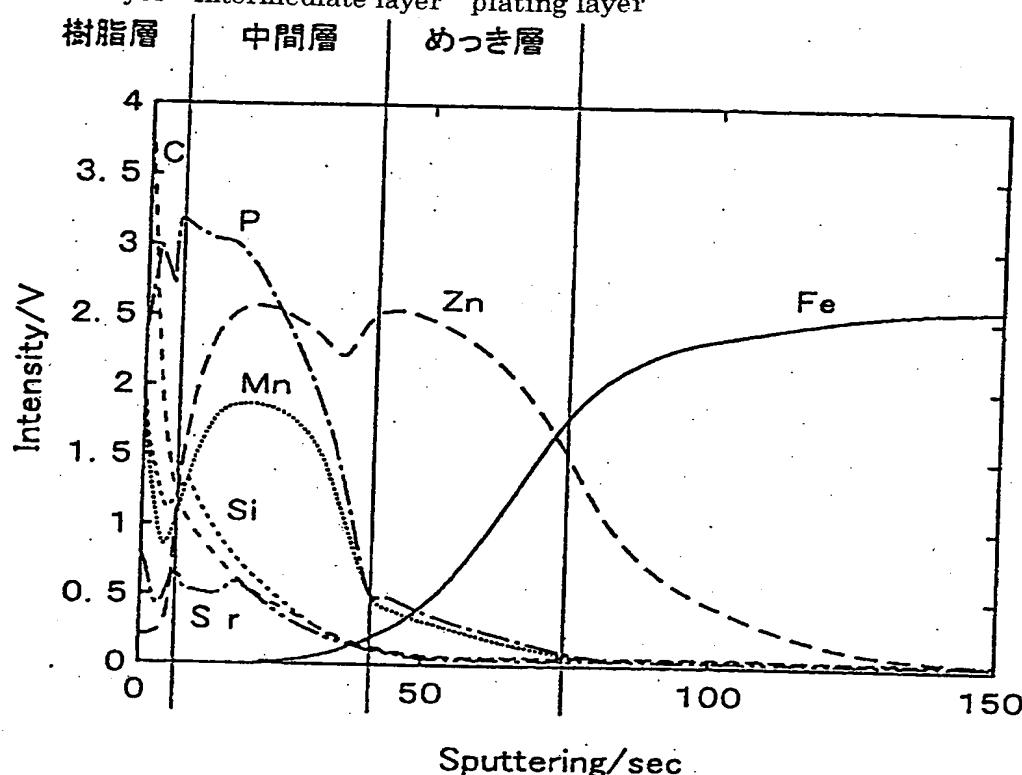
[Fig. 3] Fig. 3 is a graphic representation showing the relationship between the coverage of and the conductivity of the organic resin layer according to the invention.

[Fig. 4] Fig. 4 is a graphic representation showing the relationship between the coverage of and the corrosion resistance of the organic resin layer according to the invention.

【書類名】 図面 [Name of Document] Drawing

【図 1】 [Fig. 1]

resin layer intermediate layer plating layer



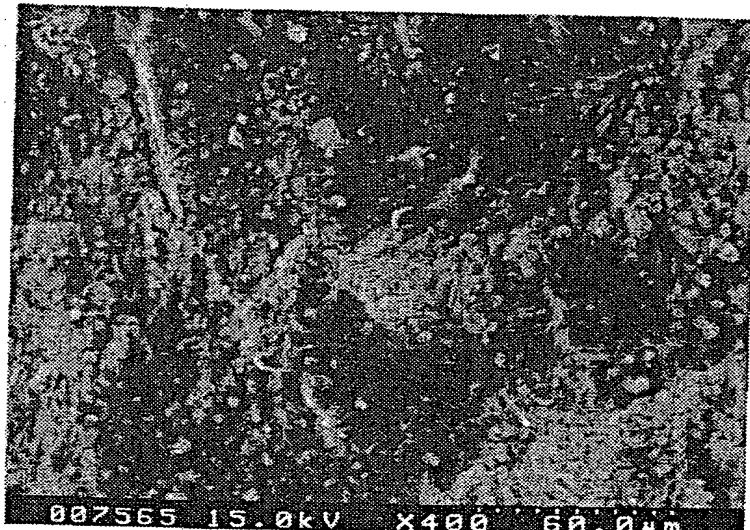
GDSによる本発明の皮膜構造の一例

an example of GSD distribution of the layer component
according to the present invention

【図 2】 [Fig. 2]

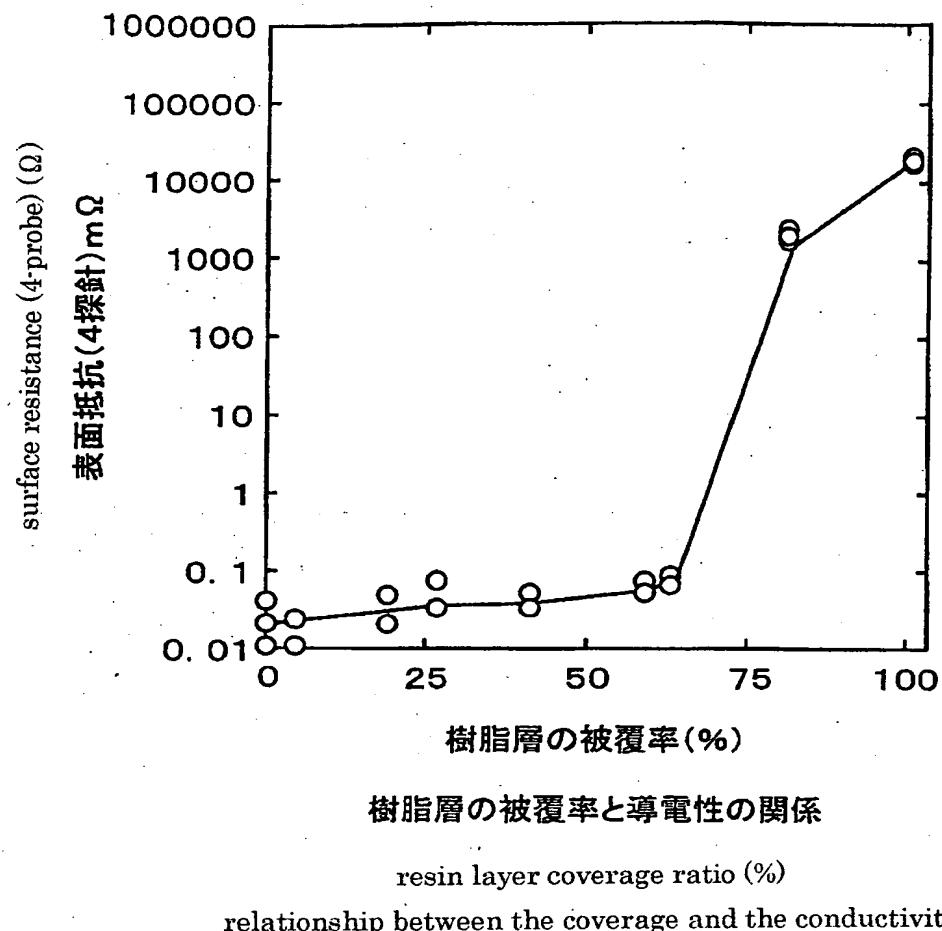
図面代用写真 photograph substituted for drawing

本発明の亜鉛系めっき鋼板のSEM観察写真
(Pt-Pd蒸着処理後、観察)

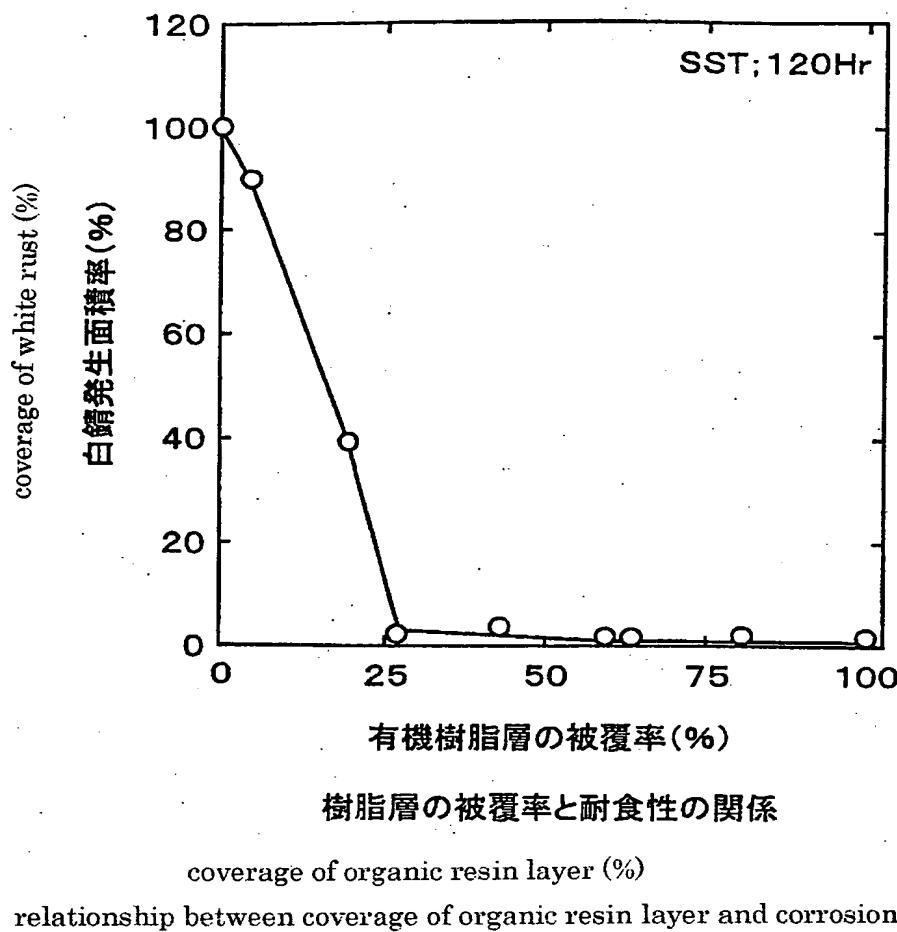


SEM photomicrograph showing an example of the steel sheet
having surface-treated zinc-based plating of the present invention
(observed after platinum-palladium deposition treatment)

【図 3】 [Fig. 3]



【図 4】 [Fig. 4]



[Name of Document] Abstract of the Disclosure

[Summary]

[Object] The object of the present invention is to provide a steel sheet having surface-treated zinc-based plating that does not have chromate surface-treated layer, and which has excellent conductivity and corrosion resistance.

[Solving Means] The steel sheet has surface-treated zinc-based plating comprising a zinc-based plating layer, a conductive intermediate layer and an organic resin layer having corrosion resistance, all of the layers being superimposed one on another in the order mentioned, by applying a surface-treating agent containing specific metal salts and specific organic resins to the zinc-based metal plated steel sheet. The organic resin layer preferably has a coverage of 10 to 80% with respect to the intermediate layer in order to obtain better results.

[Selected Drawing] Fig. 1

Historical Information on Applicant

Identification No. [000001258]

1. Date of Change August 13, 1990

[Reason for Change] New registration

Address 1-28, Kitahonmachidori 1-chome
Chuo-ku, Kobe-shi, Hyogo-ken

Name Kawasaki Steel Corporation